STUDIEN IN DER 1,4-DIPHENYLBUTANREIHE

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

ELISABETH LINDENMANN

aus Basel und Seengen (Aargau)

Zofingen
Graphische Anstalt Zofinger Tagblatt
1945

STUDIEN IN DER 1,4-DIPHENYLBUTANREIHE

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

ELISABETH LINDENMANN

aus Basel und Seengen (Aargau)

Zofingen
Graphische Anstalt Zofinger Tagblatt
1945

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren *Dr. P. Ruggli* und *Dr. H. Erlenmeyer*.

Basel, den 20. Juni 1944.

Prof. Dr. Ed. Handschin,
Dekan.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

MEINER LIEBEN MUTTER

UND DEM ANDENKEN MEINES LIEBEN VATERS

IN DANKBARKEIT

GEWIDMET

INHALTSVERZEICHNIS

THEORETISCHER TEIL

I. Versuche in der nicht substituierten Diphenylbutanreihe 9

A. Versuche mit 1,4-Diphenylbutanon-2 (4) 9

1. Darstellung von 1,4-Diphenylbutanon-2 (4) 9

a) Reaktion mit Selendioxyd 10

b) Reaktion mit Amylnitrit 10

B. Versuche zur Darstellung von Benzyl-styryl-keton 11

a) Benzylamin 12

b) Diäthylamin und Äthylpiperidin 12

c) Dibenzylamin 12

d) Methylamin 12

e) Piperidin 13

II. Versuche in der Diphenylbutanreihe bei Gegenwart von o-Nitro- oder o-Aminogruppen 14

A. Vereinfachung der Synthese des Ausgangsmaterials o,o'-Dinitro-diphenyl-diacetylen (6) 14

a) o-Nitrozimtsäure 15

b) o-Nitrophenyl-propiolsäure (8) 15

c) o,o'-Dinitro-diphenyl-diacetylen (6) 15

B. Katalytische Hydrierungen von Nitro-acetylenen 17

1. o-Nitrophenyl-acetylen 17

2. o-Nitrophenyl-propiolsäure-methylester 18

3. Nitrotolan 18

4. Hydrierung des o,o'-Dinitro-diphenyl-diacetylen 19

a) Reduktion zu o,o'-Diamino-diphenylbutan 19

b) Reduktion zu o,o'-Diamino-diphenyl-diacetylen (7) 20

C. Ringschlussversuche 21

1. Mit Säuren 23

a) o-Aminotolan 23

b) o,o'-Diamino-diphenyl-diacetylen (7) 23

2. Nitrosobenzol-Methode 24

a) Nachprüfung der Versuche von L. Alessandri 24

b) Einwirkung von Nitrosobenzol auf o,o'-Diamino-diphenyl-diacetylen, Aminotolan und deren Acetylderivate 24

3. Mit Phenylhydrazin und Piperidin 25

4. Bromierung von o,o'-Diacetamino-diphenyl-diacetylen (9) 25

EXPERIMENTELLER TEIL

I. Versuche in der nicht substituierten Diphenylbutanreihe 29

A. Versuche mit 1,4-Diphenyl-butanon-2 29

1. Darstellung von 1,4-Diphenyl-butanon-2 29
2. Oxydation 30

B. Versuche zur Darstellung von Benzylstyrylketon 33

1. Grignard-Reaktion 33
2. Versuch mit Kalilauge 34
3. Organische Basen 34
   a) Benzylamin, Diäthylamin, Äthylpiperidin 34
   b) Dibenzylamin 34
   c) Methylamin 36
   d) Piperidin 37

II. Versuche in der Diphenylbutanreihe mit o-ständigen Nitro- und Amino-gruppen 39

A. Vereinfachung der Synthese des Ausgangsmaterials 39

1. Darstellung der o-Nitrozimtsäure 39
2. Darstellung der o-Nitro-phenyl-propiolsäure 39
3. o,o'-Dinitro-diphenyl-diacetylen 40

B. Katalytische Hydrierungen von Acetylenderivaten 41

1. o-Nitro-phenyl-acetylen 41
2. o-Nitro-phenylpropiolsäure-ester 43
3. o-Nitrotolan 45
4. o,o'-Dinitro-diphenyl-diacetylen 45

C. Ringschlussversuche 50

1. Mit Säuren als Kondensationsmittel 50
2. Mit Nitrosobenzol 52
3. Durch Anlagerung von Phenylhydrazin 53
4. Zur Anlagerung von Piperidin 54
5. Zur Halogenierung von Dinitro- und Diacetamino-diphenyl-diacetylen . . . 54
   a) Bromierung von o,o'-Dinitro-diphenyl-diacetylen 54
   b) Chlorierung von o,o'-Dinitro-diphenyl-diacetylen 55
   c) Bromierung von o,o'-Diacetamino-diphenyl-diacetylen 56

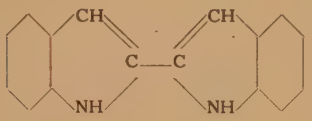
ZUSAMMENFASSUNG

THEORETISCHER TEIL

Die vorliegenden Versuche hatten das Ziel, in der Diphenylbutan-Reihe das noch unbekannte 1,4-Diphenylbutandion-2,3 (1)

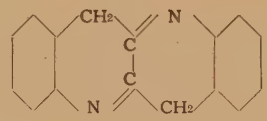
$$C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5 \quad (1)$$

zu gewinnen. Anschliessend sollten analoge Körper mit o-Nitro- oder Amino-Gruppen dargestellt werden, die beim Ringschluss entweder das bekannte Di-Indolyl (2) von *W. Madelung* [1]) oder ein Epindolinderivat (3) ergeben konnten, wie es von *A. D. Ainley* und *R. Robinson* [3]) beschrieben wurde.



(2)

(3)



I. Versuche in der nicht substituierten Diphenylbutanreihe

Von den Diketonen ist das 1,3-Diketon $C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5$ und das 1,4-Diketon $C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}C_6H_5$ bekannt. Das 2,3-Diketon (1) ist inzwischen von *P. Ruggli* und *P. Zeller* [3]) durch *Oxydation* des betreffenden Acyloins dargestellt worden, doch waren weitere Synthesen erwünscht, da die genannte Acyloinsynthese eine Grignardreaktion benützt, die z. B. für die weiter zu untersuchenden Nitroverbindungen nicht anwendbar wäre.

Es sollte daher versucht werden, in das bekannte 1,4-Diphenylbutanon-2 (4) eine weitere CO-Gruppe einzuführen.

A. Versuche mit 1,4-Diphenylbutanon-2 (4)

1. Darstellung von 1,4-Diphenylbutanon-2 (4)

$$C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5 \quad (4)$$

Da die älteren Bildungsweisen dieses Monoketons wenig Erfolg versprachen, versuchten wir die Methode von *D. Ivanoff* und *N. I. Nicoloff* [4]), die auf folgen-

1) A. **405**, 58 (1914).
2) Soc. **1934**, 1508; **1935**, 704.
3) Diss. *P. Zeller*, Basel 1944.
4) Bl. [4] **49**, 377 (1931); **51**, 1327 (1932); C. **1931** II 53; **1933** I 928.

dem Gedankengang beruht: Trockenes Natriumsalz der Phenylessigsäure vermag im Kontakt mit einer Grignardlösung ein Magnesiumderivat in α-Stellung zu bilden C_6H_5-CH-COONa, das nach Umsatz mit Hydrozimtsäurechlorid und nachfol-
MgCl
gendem Ansäuern Kohlendioxyd abspaltet und in das 1,4-Diphenylbutanon-2 übergeht.

Die Reaktion gelang zwar, aber die Ausbeute betrug nur 17 %, so dass nur mässige Mengen an Butanon (4) zur Verfügung standen.

a) Reaktion mit Selendioxyd.

Es wurde versucht, in 1,4-Diphenylbutanon-2 (4) durch Kochen mit etwas mehr als ein Mol Selendioxyd in Dioxan oder Essigsäureanhydrid die benachbarte CH_2-Gruppe durch die CO-Gruppe zu ersetzen, wobei es natürlich offen blieb, ob das 1- oder 3-ständige Methylen oxydiert würde.

Nur etwa die Hälfte der Selenmenge wurde abgeschieden, während sich andauernd Gas entwickelte. Das Filtrat hinterliess einen öligen Rückstand, der mit o-Phenylendiamin kein Chinoxalinderivat gab, also kein 1,2-Diketon enthielt. Wohl aber ergab es ein Semicarbazon von Smp. 156—158 °, dessen Stickstoffgehalt auf ein Monoketon hinweist. Es ist nicht identisch mit dem Semicarbazon von C_6H_5-CO-CH_2-CH_2-CH_2-C_6H_5 (Smp. 125—126 °) oder dem vom C_6H_5-CH_2-CO-CH_2-CH_2-C_6H_5 (Smp. 130—131 °).

Um versuchsweise die Gasentwicklung bei der Selendioxydreaktion zu erklären, könnte man an eine Kettenverkürzung unter CO-Abspaltung denken, wie sie beim Uebergang von Diphenyl-triketon zu Benzil bekannt zu sein scheint, doch schmilzt das Semicarbazon des Dibenzylketons bei 145—146 °, das des Diphenylpropanon-1 ist noch nicht bekannt.

b) Reaktion mit Amylnitrit.

Eine CH_2-Gruppe, die neben einer CO-Gruppe steht, lässt sich bekanntlich mit Amylnitrit in eine Isonitrosoverbindung überführen, die durch saure Hydrolyse ein 1,2-Diketon gibt.

Das 1,4-Diphenylbutanon-2 (4) gab ein krystallisiertes Isonitrosoderivat vom Smp. 126—129 °, das aber nur mit 15 % Ausbeute rein isoliert werden konnte. Die Verkochung in alkoholisch-wässrig-schwefelsaurer Lösung ergab unter Entwicklung eines zimtartigen Geruchs 50 % krystallisierte Substanz, deren Smp. sehr unscharf war und die kein Chinoxalinderivat ergab. Wohl aber ergaben die Krystalle mit Semicarbazid eine krystallisierte Substanz vom Smp. 170—172 °, deren Analyse nicht auf eine naheliegende Formel stimmte (vgl. Exp. Teil).

B. Versuche zur Darstellung von Benzyl-styryl-keton

Benzal-phenylaceton (5)

C_6H_5-CH_2-CO-CH=CH-C_6H_5 (5)

Der Besitz dieses ungesättigten Ketons würde zwei Zwecke erfüllen:

1. Man könnte durch Hydrierung der Doppelbindung das zuvor erwähnte 1,4-Diphenylbutanon-2 (4) erhalten.

2. Vor allem aber wäre es möglich, nach einer von *C. Dufraisse* und *H. Moureu* [5]) an anderen Beispielen erprobten Methode aus dem ungesättigten Keton das vic. Diketon darzustellen, und zwar über folgende Zwischenstufen:

C_6H_5-CH_2-CO-CH=CH,C_6H_5 $\xrightarrow{Br_2}$ C_6H_5-CH_2-CO-CHBr-CHBrC_6H_5

$\xrightarrow{-HBr}$ C_6H_5-CH_2-CO-CBr=CH-C_6H_5

$\xrightarrow{Pip.}$ C_6H_5-CH_2-CO-CBr(NC_5H_{10})-CH_2-C_6H_5

$\xrightarrow{-HBr}$ C_6H_5-CH_2-CO-C(NC_5H_{10})=CH-C_6H_5

$\xrightarrow{Säure}$ C_6H_5-CH_2-CO-CO-CH_2-C_6H_5 (1).

Die scheinbar komplizierte Reaktion erfordert experimentell nur die Einwirkung von 1 Mol Brom, dann 4 Mol Piperidin und schliesslich überschüssiger Säure.

Die Darstellung durch Kondensation von Phenylaceton mit Benzaldehyd (*G. Goldschmiedt* und *G. Knöpfer*) [6]) gelang zunächst nicht [7]), so dass die oben erwähnte Reaktion zwischen der *Grignard*-Verbindung des phenylessigsauren Natriums mit Zimtsäurechlorid doch durchgeführt wurde. Die Reinausbeute, welche bei ungesättigten Säurechloriden ohnehin geringer ist, betrug nur 4,5 % d. Th., so dass andere Wege gesucht wurden.

Es wurde nun versucht, die Kondensation von Phenylaceton und Benzaldehyd statt mit Kaliumhydroxyd (*G. Goldschmiedt* und *G. Knöpfer*) mit *organischen Basen* auszuführen, indem das äquimolare Gemisch von Phenylaceton und Benzaldehyd zuerst tropfenweise, dann mit steigenden Mengen der organischen Amine — bis zu einem Mol — versetzt und stehen gelassen wurde.

5) C. r. **178**, 573 (1924). *Schlenk*, Ausf. Lehrbuch Bd. 2 S. 567 (1939).

6) M. **18**, 438 (1897).

7) Später konnte *P. Zeller*, der die unklaren Angaben loc. cit. anders auslegte, die Substanz nach dieser Methode gewinnen.

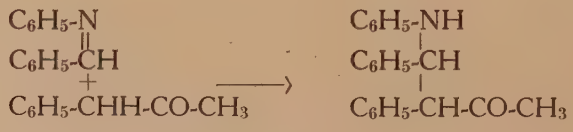
a) Benzylamin reagiert, wie wir durch besondere Versuche feststellten, so lebhaft mit dem Benzaldehyd zu Benzalbenzylamin, dass eine kondensierende Wirkung auf die gewünschte Reaktion nicht in Frage kommt [8]).

b) Diäthylamin und Äthylpiperidin gaben zwar eine geringe Temperatursteigerung, aber keine Trübung durch Wasserausscheidung. Da der Geruch des Benzaldehyds nicht verschwand, scheinen diese Amine unwirksam zu sein.

c) Dibenzylamin gab unter Wasserabscheidung Krystalle, die aber auch bei Abwesenheit von Benzaldehyd auftraten. Ein Selbstkondensationsprodukt des Phenylacetons (3 Phenylaceton — 3 Wasser) vom Smp. 120 ° wurde schon von *G. Goldschmiedt* und *G. Knöpfer* [9]) bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure beobachtet. Unser Produkt war nicht damit identisch, da es bei 99 ° schmolz und Stickstoff enthielt, also unter Beteiligung des Dibenzylamins entstanden war. Die Analyse schien auf die Formel $C_{36}H_{42}O_4N_2$ zu stimmen. Die Darstellung dieses Körpers gelang jedoch bei Verwendung frischer Präparate von Phenylaceton nicht wieder.

d) Methylamin (1 Mol) ergab mit dem Gemisch von Phenylaceton und Benzaldehyd eine Temperatursteigerung um 16 °. Bei einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad schied sich Wasser ab. Die schmierige Substanz war vermutlich ein Gemisch, aus dem sich nur durch mühsame Behandlung mit Lösungsmitteln eine bescheidene Ausbeute von Krystallen vom Smp. 178—179 ° und der analytischen Zusammensetzung $C_{26}H_{25}ON$ isolieren liess.

Einen Hinweis zur Aufklärung kann man in einer Arbeit von *F. E. Francis* und *E. Bowan Ludlam* [10]), welche Phenylaceton mit *Benzalanilin* 7 Tage bei 55 ° kondensierten, finden.



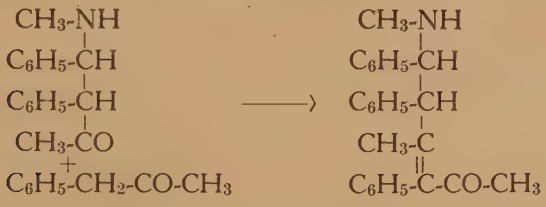
Wenn unsere Reaktion analog verliefe, müsste sich zuerst das Methylimid des Benzaldehyds bilden und darauf Phenylaceton addieren. Eine analoge Formel hat die Zusammensetzung $C_{17}H_{19}ON$

8) Die Bildung von Benzalderivaten unter dem Einfluss von Aminen kann auch mit intermediär entstandenem Benzalimia erklärt werden. Vgl. *W. Dilthey, W. Nagel*, J. pr. [2] **130**, 147 (1931).

9) M. **18**, 445 (1897).

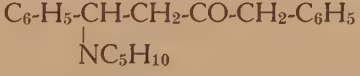
10) Soc. **81**, 957 (1902).

Zu unserer analytisch gefundenen Formel käme man, indem man durch nochmalige Kondensation mit Phenylaceton Wasser abspaltet, wobei sich allerdings 2 Wasserstoffatome mehr, nämlich $C_{26}H_{27}ON$, statt $C_{26}H_{25}ON$ ergeben.



Das Semicarbazon dieser Verbindung dagegen (Smp. 206—207 °) stimmte einigermassen auf die Formel $C_{20}H_{21}ON_3$, die mit der obigen Formel $C_{26}H_{27}ON$ nicht vereinbar ist.

e) Piperidin gab mit dem Phenylaceton-Benzaldehyd-Gemisch unter geringer Temperatursteigerung eine Wasserabscheidung, die erst nach Zusatz eines ganzen Mols Piperidin vollständig wurde. Die in guter Ausbeute isolierten Krystalle vom Smp. 137 ° waren durch die gewünschte Kondensation entstanden, doch hatte sich bereits Piperidin angelagert [11]), so dass folgende Substanz entstanden ist:



Ein Versuch, das Piperidin wieder abzuspalten, gab beim Kochen mit 10proz. Salzsäure [12]) Benzaldehydgeruch, beim Erwärmen mit konz. Natronlauge Piperidingeruch. Aber das gesuchte Benzyl-styryl-keton konnte nicht isoliert werden.

Nach *R. Dickinson* [13]) lässt sich Phenylaceton mit *Salicyl*aldehyd in alkoholischer Lösung bei Zugabe von wenig Piperidin bei gewöhnlicher Temperatur zu dem gelben Salicylal-phenyl-aceton C_6-H_5-CH_2-CO-CH=CH-C_6H_4OH konden-

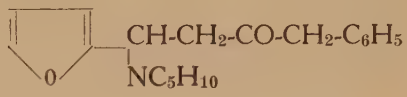
11) Nach *W. Dilthey* und *W. Nagel*, J. pr. [2] **130**, 147 (1931), erfolgt die Reaktion des Piperidins primär mit dem Benzaldehyl zu Benzal-bis-piperidin, das sich mit der Methylenverbindung unter Abspaltung von 1 Piperidin zu einer Piperidinverbindung umsetzt:

$$RCH(NC_5H_{10})_2 + HCHR\text{-}CO\text{-}CO\text{-}R \longrightarrow R\text{-}CH(NC_5H_{10})\text{-}CHR\text{-}CO\text{-}CO\text{-}R$$

12) Jedoch sind nach *W. Dilthey* und *W. Nagel*, loc. cit., solche Amine mit Eisessig-Chlorwasserstoff abspaltbar.

13) Soc. **1926**, 2234.

sieren, was wir bestätigen können. Unsere analogen Versuche mit *Benz*aldehyd und *Anis*aldehyd zeigten keine Kondensation, wohl aber mit *Furfurol*. Die Ausbeute an weissen Nädelchen war hier von der Piperidinmenge abhängig und ergab, dass wieder ein Additionsprodukt von Piperidin an Furfural-phenyl-aceton vorlag:

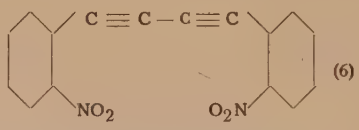


II. Versuche in der Diphenylbutanreihe bei Gegenwart von o-Nitro- oder o-Aminogruppen

A. Vereinfachung der Synthese des Ausgangsmaterials o,o'-Dinitro-diphenyl-diacetylen (6)

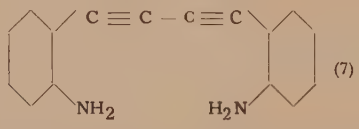
(Di-(o-nitrophenyl)-diacetylen)

Für die Diphenylbutanreihe mit je einem Stickstoffatom in den o-Stellungen gibt es ein sehr geeignetes Ausgangsmaterial, das o,o'-Dinitro-diphenyl-diacetylen (6),



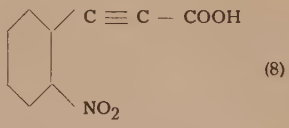
(6)

das auch zu der entsprechenden Diaminoverbindung (7)



(7)

reduzierbar ist. Das Ausgangsmaterial für diese Reihe ist die o-Nitro-phenylpropiolsäure (8),



(8)

die wieder ausgehend von o-Nitrozimtsäure dargestellt wird.

a) o-Nitrozimtsäure.

Durch Nitrierung von Zimtsäure [14]) entsteht ein Gemisch von o- und p-Isomeren, aus dem die o-Verbindung schwierig zu isolieren ist. Deshalb eignet sich die Darstellung [15]) aus o-Nitrobenzaldehyd und Malonsäure in Pyridin mit wenig Piperidin. Diese Darstellungsweise ergab 81—97 % d. Th. an o-Nitrozimtsäure vom Smp. 239 ° (Lit. 240 °).

b) o-Nitrophenyl-propiolsäure (8).

Um von der o-Nitrozimtsäure zur o-Nitrophenylpropiolsäure zu gelangen, gibt es 2 Wege: Entweder kann man den viel leichter bromierbaren *Ester* oder die freie Säure [16]) mit Bromdampf in ihr Dibromid verwandeln.

Die Darstellung des Esters ist von *F. Beilstein* und *A. Kuhlberg* [17]), die Bromierung und Bromwasserstoffabspaltung mit methylalkoholischem Kali von *C. L. Müller* [18]) beschrieben worden. Nach dieser Darstellungsart erhielten wir aus 5,7 g o-Nitrozimtsäure 3,7 g o-Nitrophenyl-propiolsäure (8) oder 65,6 % Ausbeute.

c) o,o'-Dinitro-diphenyl-diacetylen (6).

Die Nitrierung von Diphenyl-diacetylen gelingt, wie *Baeyer* schreibt [19]), «wegen der zu tief greifenden Wirkung der Salpetersäure nicht». Daher kommt als Ausgangsmaterial für diese Verbindung nur die erwähnte o-Nitrophenyl-propiolsäure in Frage, wobei drei Varianten möglich sind:

I. *Baeyer* [19]) stellte als erster die Verbindung dar, indem er o-Nitrophenylpropiolsäure zu o-Nitrophenylacetylen decarboxylierte und dessen Kupferverbindung in einer wässrigen Lösung von alkalischem Kaliumferricyanid während 24 Stunden zu dem gesuchten o,o'-Dinitro-diphenyl-diacetylen oxydierte, das er mit Chloroform extrahierte.

14) *F. Beilstein, A. Kuhlberg*, A. **163**, 131 (1872); *C. L. Müller*, A. **212**, 128 (1882).

15) *S. Dutt*, J. Ind. Soc. **1**, 298 (1925); C. **1925** II 1853; *P. N. Kurien, K. C. Pandaya, V. R. Surange*, J. Ing. Soc. **11**, 823 (1934); C. **1935** I 3925. Wir änderten die Mengenverhältnisse nach dem Beispiel der m-Phenylen-diacrylsäure, vgl. *P. Ruggli und A. Staub*, Helv. **19**, 442 (1936).

16) *P. Ruggli, A. Bolliger*, Helv. **4**, 633 (1921).

17) A. **163**, 131 (1872).

18) A. **212**, 128 (1882).

19) B. **15**, 51 (1882).

II. Eine weitere Darstellung ist folgende: *F. Straus* [20]) gibt eine Darstellung von Diphenyl-diacetylen aus dem Kupfersalz der Phenylpropiolsäure an. Diese lässt sich auf die Dinitroverbindung übertragen:

Durch Uebergiessen des Kupfersalzes der o-Nitrophenylpropiolsäure (8) mit Pyridin und gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad erhielten wir unter Kohlendioxydentwicklung o,o'-Dinitro-diphenyl-diacetylen (6), das nach einmaligem Umkrystallisieren eine Ausbeute von 32 % ergab.

Nach einer von *F. Straus* für Diphenyl-diacetylen formulierten Gleichung ist der Vorgang:

$$2\ \begin{matrix} NO_2C_6H_4\text{-}C{\equiv}C\text{-}COO \\ NO_2C_6H_4\text{-}C{\equiv}C\text{-}COO \end{matrix}\!\!>\!Cu \longrightarrow \begin{matrix} 2\ NO_2C_6H_4{-}C{\equiv}C\text{-}Cu\ (47{,}3\ \%) \\ +\ NO_2C_6H_4{-}C{\equiv}C\text{-}C{\equiv}C\text{-}C_6H_4NO_2 \\ (32{,}9\ \%) \\ +\ 4\ CO_2\ (19{,}8\ \%) \end{matrix}$$

Das nach dieser Gleichung zu erwartende o-Nitrophenyl-acetylen-kupfer wurde nur beobachtet, wenn die Pyridinmenge klein war (40 cm³ auf 20 g Cu-Salz). *F. Straus* [21]) gibt auch eine praktische Darstellung von nitrofreiem Phenylacetylen aus dem Kupfersalz der Phenylpropiolsäure durch Wasserdampfdestillation, woraus ersichtlich ist, wie leicht diese Säure decarboxylierbar ist.

III. Diese Feststellung führte zu einer dritten Darstellungsweise, die die beiden ersten verbindet. Um das nach Methode II nebenbei entstandene o-Nitrophenyl-acetylenkupfer auch in o,o'-Dinitro-diphenyl-diacetylen überzuführen, schliesst man an die beschriebene Pyridinbehandlung des Kupfersalzes die Oxydation nach *Baeyer* [22]) an: Der abgesaugte Niederschlag, der aus dem gesuchten Diacetylen und o-Nitrophenyl-acetylenkupfer besteht, wird mit einer kalten alkalischen Lösung von Kaliumferricyanid versetzt, wobei unter Rühren das rotbraune Gemisch im Verlauf von 24 Stunden grüngelb wird. Durch Extraktion mit Nitrobenzol erhält man das o,o'-Dinitro-diphenyl-diacetylen in einer Ausbeute von 52 %.

Eine *Hydratisierung* zu Dinitro-diphenyl-butandion-2,3 mit Schwefelsäure gelingt nicht, da sich Di-isatogen bildet [23]), das übrigens auch durch Belichten in Chloroformlösung [24]) oder schon beim Stehen des trockenen Präparates am Licht gebildet wird.

20) A. **342**, 224 (1905).
21) loc. cit. 222.
22) B. **15**, 51 (1882).
23) B. **15**, 51 (1882).
24) *P. Ruggli, A. Bolliger*, Helv. **4**, 636 (1921).

Auch die *Addition von Brom* an die dreifachen Bindungen in nitrobenzolischer Lösung bei 130 °, oder in Chloroformsuspension bei —11 ° ergab nur amorphe und harzige Produkte, die Halogen enthielten.

Daher versuchten wir, diese Schwierigkeiten zu umgehen, indem wir die Dinitroverbindung zu o,o'-Diamino-diphenyl-diacetylen (7) reduzierten.

B. Katalytische Hydrierungen von Nitro-acetylenen

Nach *Baeyer* wirken Reduktionsmittel nur schwierig auf das o,o'-Dinitro-diphenyl-diacetylen ein; es wird z. B. weder von Ammoniumsulfid noch von alkalischem Bisulfit beim Kochen angegriffen. Da nun «das Diacetylen sich nur schwierig reduzieren lässt, auch die Befürchtung nahe lag, dass ein Teil des Wasserstoffs sich auf die Acetylenbindung werfen würde», so stellte *Baeyer* das o,o'-Diamino-diphenyl-diacetylen (7) auf folgendem Wege dar:

Er decarboxylierte o-Nitrophenylpropiolsäure zu o-Nitrophenylacetylen [25], reduzierte dies mit Zinkstaub und Ammoniak zu o-Aminophenylacetylen, acetylierte dies zersetzliche Oel, oxydierte dessen Kupferverbindung mit alkalischer Kaliumferricyanidlösung und verseifte schliesslich das entstandene Diacetamino-diphenyl-diacetylen (9) zum Diamin (7) [26].

Es erschien uns wahrscheinlich, dass man auch eine direkte katalytische Reaktion der Nitro- zur Aminogruppe erreichen könnte. Um nun die Methode an einfacheren Beispielen zu studieren, haben wir zunächst o-Nitrophenylacetylen, o-Nitrophenylpropiolsäure-methylester und o-Nitrotolan katalytisch reduziert.

1. o-Nitrophenyl-acetylen

$NO_2C_6H_4\text{-}C\equiv CH$

Die *Darstellung* erfolgte bisher nach *H. Kippenberg* [27]) durch 20stündiges Kochen von o-Nitrophenyl-propiolsäure mit Wasser. *Kippenberg* nimmt die 158-fache Menge Wasser und erhält 60 % Ausbeute. Wir machten kleinere Ansätze und kochten beispielsweise 15 g Säure in 900 cm³ Wasser (62fache Menge) und erhielten nach anschliessender Wasserdampfdestillation 4,5 g oder 39 % o-Nitrophenyl-acetylen vom Smp. 80—81 ° (Lit. 81—82 °).

Ein Versuch zur bequemeren Darstellung durch decarboxylieren der Säure (8) mit Chinolin und Kupferpulver ergab nur ein dunkles Harz.

25) B. **13**, 2259 (1880).
26) B. **15**, 61 (1882).
27) B. **30**, 1130 (1897).

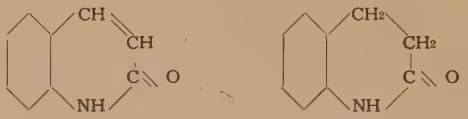
Nach den obigen Ausführungen, wonach beim Verkochen von o-nitrophenylpropiolsaurem Kupfer mit Pyridin neben o,o'-Dinitro-diphenyl-diacetylen reichlich o-Nitrophenylacetylenkupfer entsteht, ergibt sich folgender Hinweis:

Man wird entweder das Dinitro-diphenyl-diacetylen mit Chloroform aus dem Niederschlag ausziehen und nach Ansäuern oder Schwefelwasserstoffzusatz das o-Nitrophenylacetylen mit Wasserdampf überdestillieren können, oder man wird direkt in Gegenwart von Säure mit Wasserdampf destillieren.

Die *Hydrierung* von o-Nitrophenyl-acetylen bei gewöhnlicher Temperatur mit Platinoxyd in alkoholischer Lösung führte unter Aufnahme von 5 Mol Wasserstoff in 3 Stunden zu o-Amino-äthylbenzol, das durch Analyse, Chlorhydrat und Acetylderivat identifiziert wurde. Bei Abbruch der Hydrierung nach 3 Mol Wasserstoffaufnahme war gleichwohl nur das Endprodukt o-Amino-äthylbenzol fassbar.

2. o-Nitrophenyl-propiolsäure-methylester

Die Darstellung dieses Esters aus (8) erfolgte nach *P. Pfeiffer* [28]). Die Hydrierung mit Raneynickel ergab in methylalkoholischer Lösung unter Aufnahme von 4,9 Mol Wasserstoff in ca. 6 Stunden 50 % 2-Oxy-chinolin (Carbostyril) und 21,8 % Dihydro-carbostyril neben einer



geringen Menge eines anderen, amorphen Produktes, das nicht untersucht wurde. Die Hydrierung verlief bis zur Aufnahme von 3 Mol Wasserstoff (Reduktion von NO_2 zu NH_2) rasch; die Hydrierung der dreifachen Bindung dann ziemlich langsam.

Das Ergebnis dieser Hydrierung war zu erwarten, denn nach *W. Hückel* und *F. Stepf* [29]) ist bekannt, dass o-Nitrozimtsäure und deren Methyl- und Cyclohexylester durch Hydrierung mit Platin in Alkohol-Eisessig bei 60—70 ° unter 2—3 Atm. Druck Dihydrocarbostyril neben nicht untersuchten basischen Produkten ergab. Wie diese Autoren weiter erwähnen, begünstigt die o-ständige Aminogruppe die Ringbildung zum Lactam. Sie geht schon leicht bei der o-Aminozimtsäure zu Carbostyril und spontan bei der Aminohydrozimtsäure (β-[2-Aminophenyl]-propiolsäure) zu Dihydrocarbostyril. Die freie Aminohydrozimtsäure und ihre Ester

[28]) A. **411**, 148 (1915).
[29]) A. **453**, 163 (1927).

sind nicht existenzfähig [30]). Auch *F. Tiemann* und *J. Oppermann* [31]) zitieren mehrere Autoren, die beim Behandeln von o-Nitrozimtsäure mit Ammoniumsulfid oder Zinn und Salzsäure Carbostyril erhalten haben.

3. Nitrotolan [32]).

$$NO_2C_6H_4\text{-}C{\equiv}C\text{-}C_6H_5$$

Von *P. Ruggli* und *O. Schmid* [33]) wurde o-Nitrotolan mit Stannochlorid in Eisessig-Chlorwasserstoff zu Aminotolan mit einer Ausbeute von 69 % reduziert.

Die katalytische Hydrierung von o-Nitrotolan ergab in alkoholischer Lösung mit einer geringen Menge altem Raney-Nickel unter Aufnahme von 3 Mol Wasserstoff in einer knappen Stunde (und nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol) ebenfalls 69 % Aminotolan (Smp. 85—89 °; *P. Ruggli, O. Schmid*, loc. cit.: 89 °).

Es ist zweckmässig, die Hydrierung schon nach Aufnahme von 96 % der berechneten Menge Wasserstoff abzubrechen, damit kein Stilbenderivat entsteht.

4. Hydrierung des o,o'-Dinitro-diphenyl-diacetylen

Nachdem wir an einfachen Beispielen die Reduktion o-Nitrophenyl-acetylenen studiert haben, wurde auch die Reduktion des Dinitrodiphenyldiacetylens (6) aufgenommen.

a) Reduktion zu o,o'-Diamino-diphenylbutan (10).

$$NH_2C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}\ CH_2\text{-}CH_2\text{-}C_6H_4NH_2 \quad (10)$$

Die katalytische Reduktion ergab in alkoholischer Suspension mit frischem Raney-Nickel bei Zimmertemperatur unter Aufnahme von 10 Mol Wasserstoff in 5 Stunden in einer Ausbeute von 73 % das bisher noch unbekannte o,o'-Diaminodiphenylbutan (10) vom Smp. 73—75 °. An Derivaten dieser Verbindung wurden das Chlorhydrat, Sulfat, Dipikrat (Smp. 225—232 °), Diacetylderivat (Smp. 231—232 °) und Dibenzoylderivat (Smp. 210—211 °) dargestellt.

30) *F. Mayer, H. Phillips, F. W. Ruppert, A. Th. Schmidt*, B. **61**, 1966 (1928).
31) B. **13**, 2056 (1880).
32) *P. Ruggli und A. Schaub*, Helv. **20**, 43 (1937), *P. Ruggli, E. Caspar* und *B. Hegedüs*, Helv. **20**, 257 (1937).
33) Helv. **18**, 1220 (1935).

b) Reduktion zu o,o'-Diamino-diphenyl-diacetylen (7).

(Di-(o-Aminophenyl)-diacetylen)

Neben der katalytischen Reduktion, die weiter unten besprochen wird, haben wir auch die *chemische Reduktion* des Dinitrokörpers (6) untersucht. Natriumsulfid in Pyridin-Wasser-Alkohol gab nur harzige Körper, Aluminiumamalgam in feuchtem Dioxan ergab eine geringe Ausbeute an Diamin (7). Besser gelang die Reduktion in Eisessig-Suspension mit Zinkstaub bei 65—70 °, wobei das entstandene harzige Diamin als Diacetylderivat mit 55 % Ausbeute isoliert wurde (9).

$$CH_3CONHC_6H_4\text{-}C{\equiv}C\text{-}C{\equiv}C\text{-}C_6H_4NHCOCH_3 \quad (9).$$

Die *katalytische Hydrierung* des Dinitrokörpers (6) wurde in ätherischer Suspension [34]) mit sehr wenig *altem* Raney-Nickel bis zur Aufnahme von 6 Mol Wasserstoff (Reduktion von 2 NO_2 zu 2 NH_2) hydriert, was 3—4 Stunden erforderte. Da die Wasserstoffaufnahme an diesem Punkte träge wird, kann man gut unterbrechen, den Äther aus der gelben Lösung abdestillieren und so das Diamin (7) direkt rein vom Smp. 128 ° (Lit. 128 °) in 66 % Ausbeute erhalten. In einigen Fällen betrug die Ausbeute bis 85 %, doch dann musste das Präparat umkrystallisiert werden.

Wenn sich die Lösung nach der Hydrierung noch rötlichbraun verfärbt, wird, ohne zu erwärmen, mit Essigsäureanhydrid acetyliert. Das entstandene Diacetylderivat (9) wird mit gleichen *Gewichts*teilen Wasser, konz. Schwefelsäure und Alkohol zum Diamin verseift [35]), wobei nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol 60 % Ausbeute an Diamino-diphenyl-diacetylen erhalten wurde.

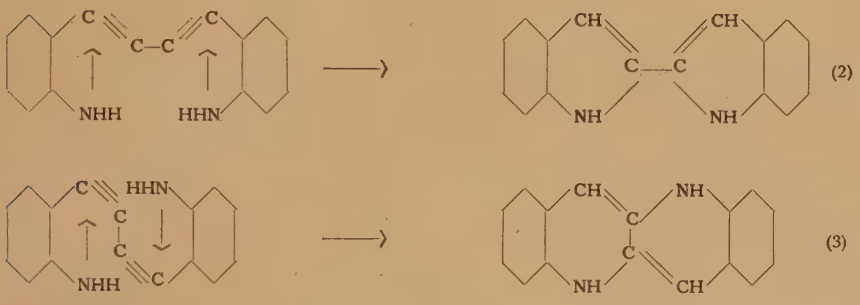
Aus dem o,o'-Diamino-diphenyl-diacetylen (7) wurden zwei neue Derivate, ein Dipikrat vom Smp. 193 ° (unter Zersetzung) und ein Dibenzoylderivat vom Smp. 210—211 ° dargestellt.

34) Aether wurde verwendet wegen der eventuell nötigen Acetylierung des entstandenen Diamins, die sich am besten in ätherischer Lösung durchführen lässt. Auch der niedere Siedepunkt des Aethers ist günstig.

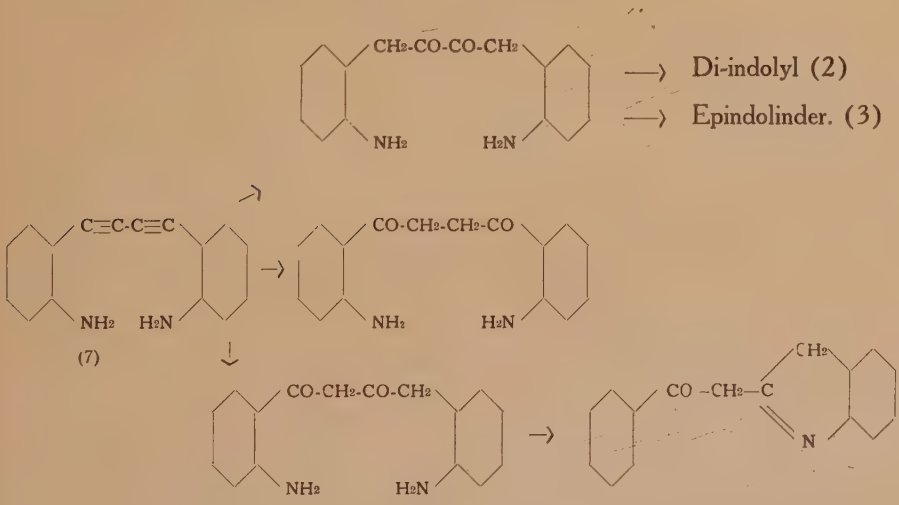
35) *A. Baeyer*, B. **15**, 61 (1882).

C. Ringschlussversuche

Ringschlüsse an o,o'-Diamino-diphenyl-diacetylen (7) könnten direkt durch Umlagerung, d. h. durch Addition der Aminogruppe an die Acetylenbildung erfolgen.

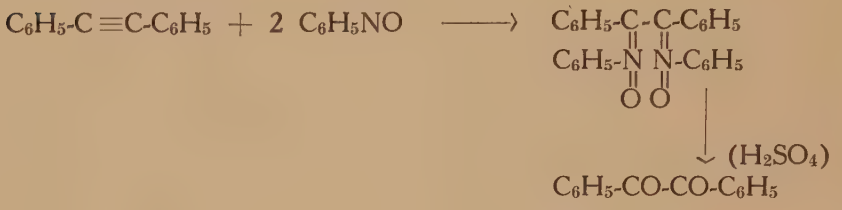


Sie könnten auch durch Hydratisierung der Acetylenbindungen zustande kommen, wobei im Falle des o,o'-Diamino-diphenyl-diacetylens (7) 3 isomere Dihydrate möglich sind, die nachträglich Wasser abspalten könnten.



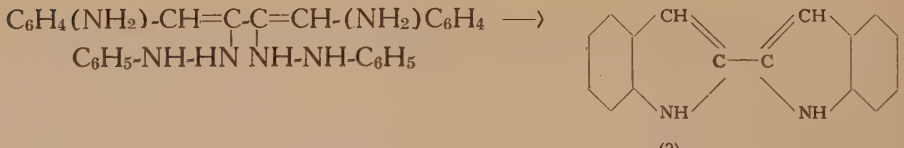
Bei Ringschliessungen durch Säuren ist es zweifelhaft, ob eine intermediäre Wasseranlagerung überhaupt stattfindet, oder ob sich die Acetylenverbindung unter dem Einfluss von Säuren direkt umlagert.

Eine andere Möglichkeit zum Ringschluss wäre die Anlagerung von Nitrosobenzol an die Acetylenbindungen, die zu Nitronen führt, wie *L. Alessandri* [36]) am Beispiel *Tolan* gefunden hat:

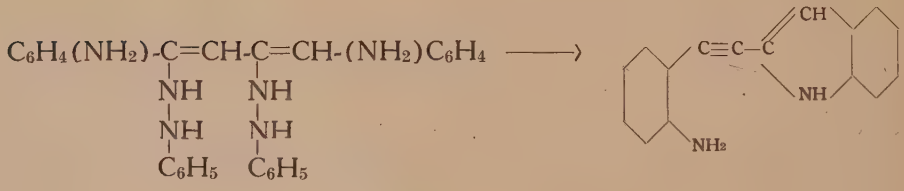


Das Dinitron lässt sich durch verd. Schwefelsäure in das 1,2-Diketon, in diesem Falle Benzil, überführen. Im Falle des Diamino-diphenyl-diacetylens würde ein Tetranitron und durch dessen Hydrolyse ein Tetraketon entstehen müssen, das mit den o-ständigen Aminogruppen einen doppelten Ringschluss eingehen könnte.

Ferner sollten auch Phenylhydrazin oder Piperidin an die Acetylenbindungen angelagert werden können und unter nachträglicher Wiederabspaltung zu einem Ringschluss führen, sofern die Anlagerung in der gewünschten Stellung erfolgt.



(2)



Mit Piperidin statt Phenylhydrazin ergäben sich analoge Formeln.

Eine weitere Möglichkeit zum Ringschluss besteht in der Halogenierung der Acetylenbindung [37]) und darauf folgenden Abspaltung von Halogenwasserstoff mit der o-Aminogruppe.

36) G. **52**, 193 (1922); C. **1922** III, 772.
37) *F. Straus*, A. **342**, 196, 229 (1905).

1. Ringschlussversuche mit Säuren

a) o-Aminotolan.

Um an einem einfacheren o-Amino-acetylenderivat den Einfluss von Säuren zu untersuchen, haben wir auf o-Aminotolan $C_6H_4(NH_2)$-C≡C-C_6H_5 verschiedene Säuren einwirken lassen. Nur mit Schwefelsäure fand Ringschluss zum α-Phenylindol statt.

Die Einwirkung von Pikrinsäure [38]) auf o-Aminotolan ergab nur Harz.

Trotz 90 Min. langem Erwärmen auf dem Wasserbad mit konz. Salzsäure entstand nur das Chlorhydrat, das mit Ammoniak wieder die Base gab.

Jedoch durch Eintragen des Sulfates von o-Aminotolan in konz. Schwefelsäure entsteht unter einer Temperaturerhöhung um 10 ° eine dunkel olive Lösung; wird diese nach 5 Min. auf Eis gegossen, so lässt sich α-Phenylindol in fast quantitativer Ausbeute isolieren.

b) o,o'-Diamino-diphenyl-diacetylen (7).

Bei dieser Verbindung, die zwei Acetylenbindungen enthält, wären zwei Ringschlüsse zu erwarten.

Durch 90 Min. langes Erwärmen des Diamins (7) mit konz. *Salzsäure* ergab sich nur das Chlorhydrat, das sich in wässriger Lösung teilweise, durch Ammoniak vollständig in das Diamin zurückverwandelte.

Pikrinsäure, die in einzelnen Fällen [39]) für Ringschlüsse geeignet war, ergab bei zweistündigem Kochen mit Diamin (7) in Alkohol nur Dipikrat.

Schwefelsäure in verschiedenen Konzentrationen bei gewöhnlicher Temperatur und Einwirkungsdauer von wenigen Minuten bis zu 2 Tagen blieb auf das Diamin ohne Einfluss; dieses wurde unverändert zurückerhalten. Bei zweistündigem Erwärmen der Verbindung auf 80—90 ° mit starker Schwefelsäure (5 Vol. konz. Schwefelsäure auf 1 Vol. Wasser) tritt zum Teil Zersetzung der Substanz ein. Kalte konz. Schwefelsäure ist bei beliebig langer Einwirkungsdauer auf die Verbindung ohne Einfluss; steigert man die Temperatur dagegen 1 Stunde lang auf 80 °, so wird die Substanz zerstört.

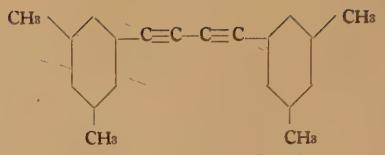
Auch ein Zusatz von Quecksilbersulfat, das für Hydratisierungen z. B. beim Acetylen angewendet wird, versagte. Negativ verliefen auch Hydratisierungsversuche nach den Vorschriften von *W. P. Buttenberg* [40]), der CH_3-C_6H_4-C≡C-C_6H_4-CH_3 mit Schwefelsäure und Eisessig, sowie von *V. Grignard* und *Tchéoufaki*, die [41])

38) *P. Ruggli, O. Schmid*, Helv. **18**, 1219 (1935).

39) *P. Ruggli*, B. **50**, 883, 890 (1917); *P. Ruggli* und *O. Schmid*, Helv. **18**, 1216 (1935).

40) A. **279**, 335 (1899).

41) C. r. **188**, 527 (1929). Vgl. auch *G. Griner*, Ann. Ch. et Phys. **26**, 354 (1892): Hydratis. von CH_3-C≡C-C≡C-CH_3; und *Dupont*, C. r. **148**, 1522 (1909) von C_2H_5-C≡C-C≡C-C_2H_5.



mit Schwefelsäure, Alkohol und Sauerstoff als Katalysator hydratisierten und so das entsprechende 1,3-Diketon erhielten.

Wenn an Stelle des Diamins sein Chlorhydrat oder sein Diacetylderivat verwendet wurden, so trat beim ersteren bei der Behandlung mit Schwefelsäure immer Spaltung, beim letzteren Verseifung ein; es resultierte immer das Diamin (7).

2. Nitrosobenzol-Methode

Da die Ringschlussversuche mit Säuren nicht zum Ziel geführt hatten, versuchten wir die Nitrosobenzol-Methode von *L. Alessandri*.

a) Nachprüfung der Versuche von L. Alessandri.

L. Alessandri [42]) erhält aus Tolan unter Addition von 2 Mol Nitrosobenzol das Diphenyl-dinitron des Benzils, das beim Kochen mit verd. Schwefelsäure unter Aufnahme von 2 Mol Wasser Benzil und Phenylhydroxylamin bzw. dessen Umlagerungsprodukte ergibt.

Da *Alessandri* bei seinen Versuchen kein Lösungsmittel erwähnt, haben wir die Versuche in Dioxan, Eisessig, Chloroform und Benzol ausprobiert.

Die besten Ausbeuten an Dinitron ergaben sich durch 7 Wochen langes Stehen von 1 Mol Tolan mit 2 Mol Nitrosobenzol in Eisessig zu 67 %, in Benzol zu 56 %. Dioxan als Lösungsmittel ergab nach 12 Monate langem Stehen des Reaktionsgemisches 12 % Dinitron und über 50 % unverändertes Tolan. In Chloroform blieb das Tolan unverändert.

b) Einwirkung von Nitrosobenzol auf o,o'-Diamino-diphenyl-diacetylen, Aminotolan und deren Acetylderivate.

o,o'-Diamino-diphenyl-diacetylen (7) ergab mit 4,4 Mol Nitrosobenzol in Chloroform nach 5 Tagen eine mit Harz vermengte krystalline Abscheidung, die aber beim Aufarbeiten wieder verharzte, so dass sie nicht weiter untersucht wurde.

Harzbildung erfolgte auch bei o-Aminotolan mit 2,2 Mol Nitrosobenzol in Chloroform während fünftägigem Stehen.

Da die Aminogruppe (7) eventuell störend wirken könnte, wurde sie durch Acetylierung ausgeschaltet. Dazu wurde das Acetamino-tolan dargestellt (Smp. 118 °).

42) G. **52**, 193 (1922), **57**, 195 (1927).

Die anschliessenden Versuche mit Diacetamino-diphenyl-diacetylen (9) oder Acetamino-tolan und Nitrosobenzol in Chloroform ergaben nur die Ausgangsprodukte in fast quantitativer Ausbeute zurück.

Diese negativen Ergebnisse gaben erst die Veranlassung, den Versuch von *L. Alessandri* nachzuprüfen. Wie oben wäre also wünschenswert, diese Versuche in Eisessig zu wiederholen.

3. Ringschlussversuche mit Phenylhydrazin und Piperidin

Versuche zeigten, dass auch keine Anlagerung von Phenylhydrazin [43]) oder Piperidin [44]) an die Acetylenbindungen zustande kommt. Vielleicht hängt das mit besonders gutem Ausgleich der Bindungen in diesen konjugierten Systemen zusammen, dass sie sich gegen Additionsreaktionen so träge verhalten.

Dreistündiges Erwärmen von 1 Mol o,o'-Diamino-diphenyl-diacetylen und 2 Mol Phenylhydrazin auf dem siedenden Wasserbad gab nur das Ausgangsmaterial zurück. Gleich negativ verliefen Versuche mit dem *nicht substituierten* Diphenyl-diacetylen.

Negativ verliefen auch Versuche zur Anlagerung von Piperidin an die nicht substituierten Acetylenderivate Tolan und 1,4-Diphenyl-diacetylen. 2stündiges Erwärmen auf dem siedenden Wasserbad ergab nur das Ausgangsmaterial in fast quantitativer Ausbeute zurück.

4. Bromierung von o,o'-Diacetamino-diphenyl-diacetylen (9)

Die Addition von Brom an die Acetylengruppen, die [45]) unter nachfolgender Bromwasserstoffabspaltung mit den o-ständigen Aminogruppen zu einem doppelten Ringschluss führen könnte, ergab in Eisessig bei 90 ° wie auch in Nitrobenzol bei 55—60 ° (unter Zugabe von 12 Atomen Brom) nur amorphe und harzige Produkte, die Brom enthielten. Vermutlich war Kernbromierung eingetreten.

43) *E. Buchner*, B. **22**, 2929 (1889): Anlagerung von Phenylhydrazin an Acetylendicarbonsäureester.

44) *H. Moureu* und *Lacennec*, C. r. **143**, 553, 596 (1906), Anlagerung von Piperidin an Propiolsäurenitril in Äther. *S. Ruhemann*, *A. V. Cunnington*, Soc. **75**, 954 (1899), Anlagerung von Piperidin an Acetylendiacarbonsäureester bei 100 °. Über Anlagerung von Phenylhydrazin oder Piperidin an Diphenyl-diacetylen ist in der Literatur nichts bekannt.

45) *F. Straus*, A. **342**, 196, 229 (1905).

EXPERIMENTELLER TEIL

I. Versuche in der nicht substituierten Diphenylbutanreihe

A. Versuche mit 1,4-Diphenyl-butanon-2

1. Darstellung von 1,4-Diphenyl-butanon-2

Die Darstellung erfolgt nach *D. Ivanoff* und *N. I. Nicoloff* [46]) durch Einwirkung von Isopropyl-magnesiumchlorid auf phenylessigsaures Natrium und anschliessende Umsetzung mit Hydrozimtsäurechlorid, worauf beim Ansäuern unter Kohlendioxydabspaltung das gewünschte Keton entsteht:

$$C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}COONa + C_3H_7MgCl \longrightarrow C_6H_5\text{-}\underset{\displaystyle COONa}{\underset{|}{CH}}\text{-}MgCl$$

$$+ ClOC\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5\text{-}\underset{\displaystyle COONa}{\underset{|}{CH}}\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5$$

$$\xrightarrow[-\ CO_2]{} C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5$$

Darstellung des Komplexes $C_6H_5\text{-}\underset{\displaystyle MgCl}{\underset{|}{CH}}\text{-}COONa$.

4,85 g Magnesiumspäne (0,2 Mol) werden in einem langhalsigen Rundkölbchen mit ungefähr 0,2 g Jod aktiviert. Man gibt das Jod in ganz kleinen Portionen zum Magnesium, erwärmt das Kölbchen in der leuchtenden Flamme des Bunsenbrenners und wartet mit der erneuten Zugabe von Jod solange, bis die violetten Dämpfe der vorausgegangenen Portion zum grössten Teil absorbiert sind.

Diese so aktivierten Magnesiumspäne werden in einen Rundkolben mit Rückflusskühler übergeführt, mit 10 cm³ absolutem Äther überdeckt und im Verlauf von einer Stunde tropfenweise mit 15,6 g Isopropyl-chlorid (0,2 Mol) in 50 cm³ abs. Äther versetzt. Die heftige Reaktion muss gelegentlich durch Kühlung gemildert werden.

Das so gebildete Isopropyl-magnesiumchlorid wird nach beendeter Reaktion zu 18,2 g phenylessigsaurem Natrium (115 mMol) und 150 cm³ abs. Äther, die sich in einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter be-

46) Bl. [4] **49**, 377 (1931); **51**, 1327, 1331 (1932) C. **1931**, II 53; **1933**, I 938).

finden, im Verlauf von einer Stunde zugetropft. Der Äther gerät bald ins Sieden und Propan entweicht; nach Beendigung des Eintropfens erhält man das Reaktionsgut auf dem Wasserbad noch zwei Stunden im Sieden. Nur zwei Drittel des entstandenen grauweissen Komplexes sind im Äther gelöst.

Umsetzung des Komplexes mit Hydrozimtsäurechlorid.

Zu dem auf Raumtemperatur abgekühlten Komplex in Äther werden 17 g (100 mMol) Hydrozimtsäurechlorid, in 50 cm³ abs. Äther gelöst, in einer halben Stunde zugetropft, wobei sich ein schmutzig-gelber Niederschlag von C_6H_5-CH_2-CH(COONa)-CO-CH_2-C_6H_5 bildet. Die Reaktion ist besonders am Anfang sehr heftig; zu ihrer Vervollständigung erhält man noch 3 Stunden im Sieden.

Die erkaltete Masse wird mit 200 cm³ kaltem Wasser zersetzt und mit 100 cm³ 2-n. Schwefelsäure angesäuert, wobei sich Kohlendioxyd entwickelt. Die Ätherschicht wird abgetrennt und der wässrige Teil noch zweimal mit je 50 cm³ Äther ausgezogen. Die vereinigten Ätherauszüge werden zur Entfernung von Säuren (Phenylessigsäure u. a.) zweimal mit je 100 cm³ 2-n. Natronlauge und dann mit 50 cm³ Wasser gewaschen und mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wird bei Raumtemperatur im Vakuum verjagt und der Rückstand auf Ton gebracht, dann mit wenig Ligroin gewaschen und wieder auf Ton getrocknet. Man erhält 3,8 g (17 % der Theorie) vom Smp. 39—43 ° (Literatur 43,5—44 °). Das Semicarbazon weist den Smp. 127 ° (Lit. 130—131 °) auf.

Einwirkung von Selendioxyd auf 1,4-Diphenyl-butanon-2.

Das 1,4-Diphenyl-butanon-2 wurde in Dioxan oder Essigsäureanhydrid mit Selendioxyd behandelt. Es entstand aber kein Diketon, sondern nach Behandlung mit Semicarbacid wurde das Semicarbazon (Smp. 167—168 °) erhalten, das sich von einem anderen Monoketon ableiten muss:

I. 1 g Diphenylbutanon wurde in 5 cm³ Dioxan gelöst und nach Zugabe von 0,49 g Selendioxyd 90 Min. lang auf 94 ° erwärmt, wobei Gasentwicklung auftrat. Die braune Lösung wurde vom schwarzen Selen abfiltriert (diese Selenabscheidung betrug etwa die Hälfte der zu erwartenden Menge), doch schied sich weiter andauernd rotes kolloides Selen ab. Die Lösung wurde in zwei Teile geteilt.

Aus der einen Hälfte wurde das Dioxan verdampft und der Rückstand in Alkohol aufgenommen. Er gab mit o-Phenyldiamin kein Chinoxalin, ein Beweis, dass kein 1,2-Diketon vorlag.

Die andere Hälfte wurde mit Phenylhydrazin versetzt. Es wurde eine Stickstoffentwicklung beobachtet, die jedoch nur auf die Reaktion zwischen Selendioxyd und Phenylhydrazin zurückzuführen war. Krystallisierte Körper entstanden nicht.

II. 1 g Diphenylbutanon wurde in 5 cm³ Essigsäureanhydrid gelöst und mit 1,25 g Selendioxyd versetzt. Nach zweistündigem Erwärmen auf 125 ° (Gasentwicklung) wurde vom Selen abfiltriert und das Filtrat mit 5 cm³ Wasser über Nacht stehen gelassen. Dann wurde das am Boden liegende, noch rotes Selen enthaltende Öl durch Abgiessen isoliert und mit 5 cm³ Alkohol aufgenommen. Da eine Probe auch hier keine Chinoxalinreaktion gab, wurde die Hauptmenge in das Semicarbazon verwandelt. Dieses zeigte nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol den Smp. 167—168 ° (noch nicht ganz konstant). Es ist nicht identisch mit dem Semicarbazon des Diphenyl-butanon-2 (Smp. 130 °), doch scheint wieder das Semicarbazon eines Monoketons vorzuliegen.

4,908; 5,088; 2,911 mg Subst. gaben 0,716; 0,677; 0,398 cm³ N_2 (25°, 741 mm; 25°, 741 mm; 23°, 743 mm)
$C_{17}H_{19}ON_3$ Ber. N 14,95 Gef. N 16,29; 14,86; 15,26%

Reaktion von 1,4-Diphenyl-butanon-2 mit Amylnitrit

2 g Diphenylbutanon werden mit 0,9 g (1 Mol) [47]) Amylnitrit versetzt, worin das Keton sich zum Teil löst. Nun werden unter Kühlung 0,84 g (1 Mol) reine konz. Salzsäure zugetropft. Jeder Tropfen färbt die Lösung durch Entwicklung von nitrosen Gasen braun. Nach beendeter Zugabe hat sich das Keton vollständig gelöst, und nach ca. 1 Min. scheidet sich das Isonitrosoketon

$$C_6H_5\text{-}\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5$$

ölig ab. Man lässt noch 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, versetzt dann mit dem gleichen bis doppelten Volum Ligroin und bringt durch Reiben mit einem Glasstab das Isonitrosoketon in weissen, glänzenden, rhombenförmigen Blättchen zur Abscheidung. Nach Absaugen und Trocknen erhält man 0,5 g = 15 % rohes Isonitrosoketon vom Smp. 126—129 °.

Bei weiteren Ansätzen erhielt man an Ausbeuten:

aus 0,9 g Keton 0,2 g Isonitrosoketon = 14 %,
aus 1,0 g Keton 0,25 g Isonitrosoketon = 15 %.

0,75 g rohes Isonitrosoketon wurden aus 7—8 cm³ Benzol umkrystallisiert und nach Abfiltrieren mit Petroläther gewaschen. Der Smp. der reinen Substanz liegt bei 129—130 °. Das Isonitrosoketon ist sehr leicht löslich in Äther, leicht löslich in Alkohol oder Benzol, unlöslich in Petroläther oder Ligroin.

47) Auch mit 2 Mol Amylnitrit entsteht das gleiche Isonitrosoketon.

4,785 mg Subst. gaben 13,20 mg CO_2 und 2,55 mg H_2O
3,745 mg Subst. gaben 10,360 mg CO_2 und 1,990 mg H_2O
5,221 mg Subst. gaben 0,252 cm³ N_2 (15°, 717 mm)

$C_{16}H_{15}O_2N$	Ber.	C 75,89	H 5,93	N 5,53 %
	Gef.	C 75,25	H 5,98	N 5,42 %
		C 75,55	H 5,93 %	

Spaltung des Isonitrosoketons.

0,5 g Isonitrosoketon wurden in 30 cm³ 40-volumprozentiger Schwefelsäure 1 Vol : 1 Vol und 20 cm³ Alkohol unter Rückfluss auf dem Wasserbad erwärmt. Im Verlauf von 4 Stunden verwandelte sich ein Teil des Isonitrosoketons in ein gelbes Öl, das zum Teil auf der schwefelsauren Lösung schwamm. Ein angenehmer zimtartiger Geruch war während der Verseifung wahrnehmbar. Nach 4 Stunden liess man erkalten, verdünnte mit 30 cm³ Wasser und zog dreimal mit je 20 cm³ Äther aus. Die Ätherauszüge wurden mit wenig Wasser durchgeschüttelt und mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Dann wurde der Äther bis auf wenig cm³ abdestilliert; den Rest liess man an der Luft abdunsten. Als Rückstand blieb ein gelbes Produkt von angenehmem Geruch, der aber nicht mehr so zimtartig war wie während der Reaktion. Man löste das Öl wiederholt in Petroläther oder Ligroin und liess das Lösungsmittel wieder verdunsten; dadurch erhielt man nadelförmige Krystalle, zu Drusen vereinigt, die noch mit gelbem Öl vermengt waren. Die Krystalle wurden auf Ton von anhaftendem Öl befreit; ihr Smp. war sehr unscharf zwischen 55 und 98 °. Versuche, mit o-Phenylendiamin die Substanz als 1,2-Diketon nachzuweisen, ergaben nur Schmieren. In allen organischen Lösungsmitteln ist die Substanz leicht löslich. Sie löst sich auch in Wasser, ebenso in Natronlauge (2-n.). Beim Neutralisieren mit 2-n. Salzsäure fiel sie als Trübung aus, löste sich jedoch wieder in überschüssiger Salzsäure. Mit Eisen III-chlorid zeigte sich eine nicht sehr deutliche rötlichbraune Farbe.

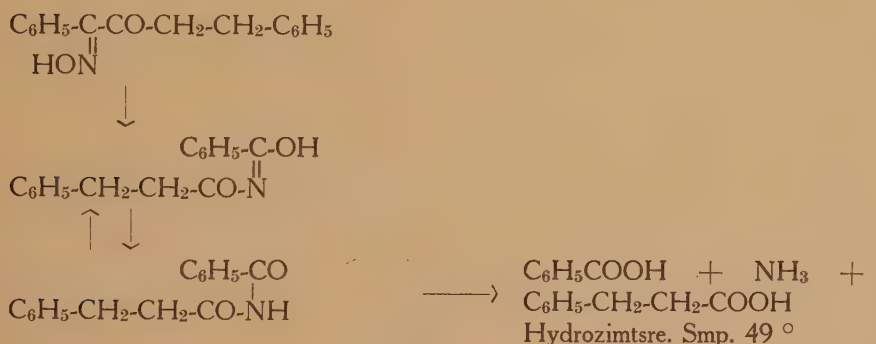
Aus ca. 0,1 g der Krystalle wurde das *Semicarbazon* dargestellt. Nach Umlösen aus Alkohol wurde es in weissen glänzenden Blättchen vom konstanten Smp. 179—181 ° erhalten.

3,291 mg Subst. gaben 8,02 mg CO_2 und 2,025 mg CH_2O
4,071 mg Subst. gaben 10,065 mg CO_2 und 2,30 mg H_2O
1,379 mg Subst. gaben 0,157 cm³ N_2 (15°, 745 mm)

$C_{17}H_{17}O_2N_3$	Ber.	C 69,15	H 5,76	N 14,24 %
	Gef.	C 66,49	H 6,89	N 13,23 %
		C 68,38	H 6,41 %	

Die Analysenzahlen passen also auch auf ein Monosemicarbazon nicht gut.

Da während der Spaltung des Isonitrosoketons ein starker zimtähnlicher Geruch wahrnehmbar zu sein pflegte, könnte man als Folge der Reaktion in dem schwefelsauren Medium eine Beckmannsche Umlagerung des Isonitrosoketons zu formulieren versuchen:



Die analoge Umlagerung des Stereoisomeren würde zu Anilin und Benzylbrenztraubensäure führen. Deren Semicarbazon hat zwar einen ähnlichen Smp. (175 °), doch würde der N-Wert der Analyse darauf schlecht stimmen.

B. Versuche zur Darstellung von Benzylstyrylketon

Die Darstellung dieses ungesättigten Ketons

$$C_6H_5CH_2CO\text{-}CH{=}CH\text{-}C_6H_5$$

wurde auf verschiedenen Wegen versucht, da man von ihm aus leicht zum gewünschten 1,4-Diphenyl-butanon-2 kommen müsste.

1. Methode von Ivanoff und Nicoloff[48])

Die Darstellung von Benzylstyrylketon wurde gleich wie oben die Darstellung von Diphenylbutanon mittels einer Grignard-Reaktion durchgeführt, nur trat an die Stelle von Hydrozimtsäurechlorid hier Zimtsäurechlorid. Aus 17 g Zimtsäurechlorid wurden 5 g rohes und daraus 1 g reines Benzylstyrylketon erhalten. Wegen dieser geringen Ausbeute von 4,5 % ist dieser Weg zur Darstellung des Ausgangsmaterials unbrauchbar.

48) loc. cit.

2. Methode von Goldschmiedt und Knöpfer [49]).

Man kondensiert Phenylaceton (aus Acetobenzylcyanid) und Benzaldehyd mittels Kalilauge:

Die Darstellung des Acetobenzylcyanids verläuft besser als die Literatur [50]) angibt: 1 Mol (117 g) Benzylcyanid gibt mit Essigester und Natriumäthylat 73,3 g Ausbeute (Lit. 54—60 %) an Acetobenzylcyanid C_6H_5-CH-(CN)CO-CH_3 vom Smp. 86—87 ° (Lit. 88,5—89,5). Die Verseifung von 112 g Acetobenzylcyanid hingegen ergab nur 33 g Phenylaceton (= 32 % Ausbeute) vom Sdp. $_{14}$mm 100—102 ° (Lit. Ausbeute 77—86 %).

Die Kondensation von Phenylaceton mit Benzaldehyd nach *G. Goldschmiedt* und *G. Knöpfer* verlief nicht befriedigend, da mit wässriger Kalilauge keine Emulsionsbildung eintrat. Das ölige Gemisch blieb am Boden liegen. Auch nach Rühren und Erwärmen auf 40 ° konnte keine krystallisierte Substanz erhalten werden.

3. Kondensation von Benzaldehyd und Phenylaceton mit organischen Aminen als Kondensationsmittel

a) Benzylamin, Diäthylamin [51]), *Äthylpiperidin* waren gänzlich ungeeignet: es wurde zwar eine Temperaturerhöhung beim Vermischen beobachtet, doch fand keine Kondensation statt.

b) Dibenzylamin dagegen gab eine Reaktion mit Phenylaceton und Benzaldehyd.

Darstellung des Dibenzylamins.

In erster Stufe wurde nach den Angaben von *A. T. Mason* [52]) und *R. Winder* Benzalbenzylamin dargestellt, das dann ohne vorher isoliert zu werden, direkt katalytisch zum Dibenzylamin hydriert wurde:

5 g reiner Benzaldehyd werden in 20 cm³ Benzol gelöst und die Lösung von 5 g Benzylamin in 30 cm³ Benzol hinzugegeben, wobei eine Temperaturerhöhung um ca. 5 ° eintritt und sich am Boden des Gefässes Wassertröpfchen abscheiden. Darauf wird während einer Viertelstunde in einem Wasserbad von 42 ° erwärmt und dann noch 5 Minuten beim Siedepunkt des Benzols gehalten. Nach Erkalten wird die Benzollösung zur Entfernung des abgeschiedenen Wassers mit geschmolzenem Calciumchlorid getrocknet und dann filtriert. Diese Trocknung wird noch einmal wiederholt und wieder filtriert.

49) M. **18**, 438 (1897) b.
50) Org. Synth. **18**, 54, 66.
51) *R. Dickinson*, Soc. **1926**, 2234.
52) Soc. **65**, 191 (1894).

Die Lösung, die nun Benzalbenzylamin enthält, wird in einer Hydrierflasche mit einem Löffel Raney-Nickel versetzt und hydriert. Zur Bildung von Dibenzylamin ist 1 Mol Wasserstoff erforderlich; 9,2 g würden also 1058 cm³ verlangen. Tatsächlich wurden 1090 cm³, also 1,03 Mol Wasserstoff verbraucht. Nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme wird vom Katalysator abgenutscht, das Benzol auf dem Wasserbad abgedampft und das Dibenzylamin im Vakuum destilliert. Sdp. $_{13}$mm 175—176 °. Man erhält 8 g = 86 % Dibenzylamin als fast farbloses Öl.

Kondensation.

Beim Vermischen von 2 g Benzaldehyd, 3,6 g Dibenzylamin und 2,4 g Phenylaceton wurde eine Temperaturerhöhung um 17 ° beobachtet. Darauf wurde 35 Min. lang im Wasserbad auf 60 ° erwärmt. Beim Erkalten bildeten sich feine weisse filzige Nadeln. Darauf wurde mit 10 cm³ Petroläther versetzt, mit Eis gekühlt und die entstandenen Krystalle abgenutscht. Rohausbeute 2,6 g.

Die 2,6 g wurden in 8 cm³ Benzol gelöst und mit 24 cm³ Petroläther überschichtet. An der Berührungszone der beiden Flüssigkeiten bildeten sich schöne weisse Nadeln; bald begann auch die Krystallisation im Benzol und im Petroläther. Die Krystalle wurden abgenutscht; man erhielt 1,45 g vom Smp. 89—92 ° (Sintern ab 70 °). Die Substanz liess sich bei 15 mm Druck destillieren, wobei sie einen Sdp. von 138—150 ° aufwies. Smp. 90—92 °. Ausbeute 0,75 g. Durch weitere wiederholte Umkrystallisationen aus Benzol-Petroläther liess sich der Smp. auf 99 ° steigern. Die Substanz war leicht löslich in Methanol oder Benzol. Sie war stickstoffhaltig, bildete kein Phenylhydrazon und kein Semicarbazon. Sie zeigte auch keinen Säurecharakter, denn sie löste sich nicht in Ammoniak oder Bicarbonatlösung. Die Reaktion mit sodaalkalischer Permanganatlösung zeigte nicht überzeugend eine Doppelbindung an. Die Analysenwerte würden auf eine Bruttozusammensetzung $C_{36}H_{42}O_4N$ passen.

3,444 mg Subst. 9,42 mg CO_2 und 2,300 mg H_2O
3,128 mg Subst. 8,505 mg CO_2 und 2,10 mg H_2O
3,573 mg Subst. 9,79 mg CO_2 und 2,425 mg H_2O
2,952 mg Subst. gaben 0,121 cm³ N_2 (14°, 741 mm)
4,260 mg Subst. gaben 0,183 cm³ N_2 (15°, 740,5 mm)

$C_{36}H_{42}O_4N$	Ber.	C 74,22	H 7,22	N 4,81 %
	Gef.	C 74,67	H 7,47	N 4,78 %
		C 74,20	H 7,16	N 4,91 %
		C 73,80	H 7,59 %	

Eine Wiederholung des Versuchs mit frisch dargestelltem Phenylaceton gelang nicht mehr. Das zu dem oben beschriebenen Versuch verwendete Phenylaceton war 2 Jahre alt; daher ist es möglich, dass darin vielleicht Selbstkondensationsprodukte enthalten waren.

c) Methylamin gab folgende Kondensation:

Zu der Mischung von 2 g Benzaldehyd und 2,5 g Phenylaceton wurden 2 g einer 33prozentigen alkoholischen Methylaminlösung tropfenweise zugegeben (Molverhältnis 1 : 1 : 1). Die Temperatur erhöhte sich bei der Zugabe des Methylamins um 16 ° und die vorher klare farblose Lösung wurde zusehends gelber. Sie wurde im Wasserbad erwärmt, wo nach einer Stunde im oberen Teil der Flüssigkeit eine Trübung entstand, die rasch zunahm; die Wassertröpfchen wurden gut sichtbar. (Theoretisch ist die Abspaltung von 0,23 g Wasser zu erwarten). Die orangegelbe Emulsion wurde dann noch eine weitere Stunde im Wasserbad erwärmt [53]). Beim Erkalten wurde die Emulsion dicker; es bildete sich ein Harz. Dies war leicht löslich in Äther, Äthanol, Methanol, Aceton, Benzol und Chloroform. Verreiben mit Petroläther hatte geringen Erfolg. Als Bestes ergab sich folgender Aufarbeitungsweg:

Man löste die Schmiere in 20 cm³ Äther und liess ca. ein Drittel des Äthers abdunsten, wobei sich eine zum Teil krystalline, zum Teil schmierige Substanz abschied, von der abgegossen wurde. Der schmierige Rückstand von ca. 0,2 g wurde mit wenig Äther wieder gelöst und diese Lösung wieder bis auf die Hälfte eindunsten gelassen, worauf man die abgeschiedene Substanz abtrennte. Erhalten wurden 0,25 g eines gelblichweissen Produktes, das mit Petroläther gewaschen den Smp. 115—135 ° zeigte.

Aus der abgegossenen Ätherlösung liess man den Äther ganz abdunsten, versetzte die zurückgebliebene braune Schmiere mit 20 cm³ Methanol und liess etwa die Hälfte abdunsten. So wurden nochmals 0,25 g der gelblichweissen Substanz erhalten, die mit wenig Petroläther gewaschen wurden. Beide Fraktionen wurden zusammen aus 30 cm³ Methanol wiederholt umkristallisiert. Nach der dritten Umkrystallisation war der Smp. konstant bei *178—179* °.

Dieser Versuch war jederzeit wieder reproduzierbar, im Gegensatz zum vorher beschriebenen mit Dibenzylamin.

3,959 mg Subst. gaben 12,22 mg CO_2 und 2,345 mg H_2O
3,467 mg Subst. gaben 10,795 mg CO_2 und 2,17 mg H_2O
3,566 mg Subst. gaben 10,980 mg CO_2 und 2,120 mg H_2O
5,798 mg Subst. gaben 0,192 cm³ N_2 (14°, 735 mm)
6,239 mg Subst. gaben 0,202 cm³ N_2 (14°, 735 mm)

Gef. C 84,24 H 6,63 N 3,80 %
C 84,09 H 7,01 N 3,73 %
C 84,01 H 6,90 %

Diese Zahlen würden auf eine Substanz mit der Bruttozusammensetzung $C_{26}H_{25}ON$ passen:

$C_{26}H_{25}ON$ Ber. C 85,01 H 6,81 N 3,82 %

53) In zugeschlossenem Reagensglas verlief der Versuch gleichartig.

Semicarbazon.

0.1 g Substanz wurden in 5 cm³ Methanol gelöst und dazu 0,3 g Semicarbazidchlorhydrat und 0,3 g Kaliumacetat gegeben. Diese Suspension wurde 2 Min. lang auf dem Wasserbad erwärmt, dann erkalten und abdunsten gelassen, und mit 20 cm³ Wasser versetzt, damit sich Kaliumchlorid, Kaliumacetat und eventuell noch vorhandenes Semicarbazidchlorhydrat lösen könnten. Nach Abnutschen erhielt man 0,15 g vom Smp. 194—200 °, nach Umkrystallisieren aus 8 cm³ Alkohol 0,05 g vom Smp. 206—207 °.

Die Analysenwerte stimmen auf eine Summenformel $C_{20}H_{21}ON_3$.

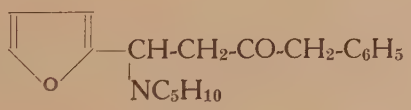
2,559 mg Subst. gaben 7,015 mg CO_2 und 1,520 mg H_2O
2,948 mg Subst. gaben 8,035 mg CO_2 und 1,785 mg H_2O
2,944 mg Subst. gaben 0,35 cm³ N_2 (15,5°, 737,5 mm)
2,403 mg Subst. gaben 0,284 cm³ N_2 (15,5°, 744 mm)

$C_{20}H_{21}ON_3$	Ber.	C 75,24	H 6,58	N 13,13 %
	Gef.	C 74,81	H 6,64	N 13,58 %
		C 74,39	H 6,77	N 13,71 %

d) Piperidin. Nach *R. Dickinson* [54]) wurde die Kondensation von Benzaldehyd und Phenylaceton in abs. alkoholischer Lösung mit Piperidin nach der unten für Furfurol beschriebenen Methode versucht, ohne dass jedoch eine Kondensation gelang.

Mit *Furfurol* statt Benzaldehyd dagegen gelang eine Kondensation, bei der sich Piperidin mit beteiligte [55]). Zu 1,34 g Phenylaceton und 0,96 g Furfurol (molare Mengen) in 2 cm³ abs. Alkohol werden 2 Tropfen Piperidin zugegeben, wodurch sich die gelbe Farbe der Lösung vertieft und in orange übergeht. Nach 2 Tagen beginnt die Abscheidung von Krystallen; nun wird noch weiteres Piperidin bis zu einem Mol) zugefügt, wodurch sich noch mehr weisse Nädelchen abscheiden, die abgesaugt und auf Ton gepresst werden. Man erhält 0,7 g vom Smp. 117—124 °. Beim Stehenlassen des Filtrates fallen noch weitere 0,55 g aus. Rohausbeute 1,25 g = 40 %. Nach zweimaligem Umlösen aus Alkohol ist der Smp. bei 129—130 ° konstant.

Es handelt sich hier um



54) Soc. **1926**, 2234.

55) Ein Parallelversuch nach *R. Dickinson*, Soc. **1926**, 2234, mit Salicylaldehyd, Phenylaceton und Piperidin ergab das von *Dickinson* beschriebene Benzyl-1-oxy-styryl-keton.

3,385 mg Subst. gaben 9,48 mg CO_2 und 2,23 mg H_2O
2,729 mg Subst. gaben 7,710 mg CO_2 und 2,08 mg H_2O
6,053 mg Subst. gaben 0,241 cm^3 N_2 (15°, 749 mm)

$C_{19}H_{23}O_2N$	Ber. C 76,77	H 7,74	N 4,71 %
	Gef. C 76,19	H 7,52	N 4,65 %
	C 77,10	H 8,53 %	

Ein Versuch, *Anisaldehyd* statt Furfurol zu kondensieren, verlief ergebnislos.

Wie schon erwähnt, gelang die Kondensation von Benzaldehyd mit Phenylaceton in Gegenwart von Piperidin in alkoholischer Lösung nicht. Bei *Abwesenheit von Alkohol* verläuft die Kondensation wie beim Furfurol:

2,65 g Benzaldehyd und 3,4 g Phenylaceton (molare Mengen) werden gemischt und unter Rühren tropfenweise mit 2,35 g (1,1 Mol) Piperidin versetzt. Vorübergehend entsteht eine Trübung, die sich nach völliger Zugabe des Piperidins wieder klärt, wobei die Temperatur auf 42 ° steigt. Nach kurzer Zeit trübt sich die Masse von neuem und beginnt zu krystallisieren. Nach zweitägigem Stehen wird mit 5 cm^3 Alkohol verrührt und abgesaugt; Ausbeute 5,1 g. Der Rohschmelzpunkt von 110 ° steigt nach dreimaligem Umlösen aus Alkohol auf 137 °.

3,88 mg Subst. gaben 11,665 mg CO_2 und 2,935 mg H_2O
5,864 mg Subst. gaben 0,232 cm_3 N_2 (19°, 735 mm)

$C_{21}H_{25}ON$	Ber. C 82,08	H 8,14	N 4,56 %
	Gef. C 82,91	H 8,45	N 4,39 %

Das Produkt ist offenbar durch Anlagerung von Piperidin an das zunächst gebildete Benzylstyrylketon C_6H_5-CH_2-CO-CH=CH-C_6H_5 entstanden und hat die Formel

$$C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle NC_5H_{10}}{\underset{|}{CH}}\text{-}C_6H_5$$

Versuch zur Spaltung dieses Körpers.

Bei einstündigem Erwärmen der Substanz mit 10prozentiger Salzsäure zeigte sich Benzaldehydgeruch. Bei zweistündigem Erwärmen der alkoholischen Lösung mit konz. Natronlauge war der Geruch von Piperidin wahrnehmbar. Die Substanz scheint also wieder in ihre Bestandteile zu zerfallen.

II. Versuche in der Diphenylbutanreihe mit o-ständigen Nitro- und Aminogruppen

A. Vereinfachung der Synthese des Ausgangsmaterials (o,o'-Dinitro-diphenyl-diacetylen)

1. Darstellung von o-Nitrozimtsäure

Die einfachste Darstellung aus o-Nitrobenzaldehyd und Malonsäure wurde von *P. N. Kurien, K. C. Pandaya* und *V. R. Surange* [56]) angegeben. Wir kamen mit der Hälfte der dort angegebenen Menge Malonsäure und Pyridin aus und haben die Temperatur niedriger gehalten.

10 g o-Nitrobenzaldehyd und 7,6 g Malonsäure (1,1 Mol) werden mit 50 cm³ Pyridin und 10 Tropfen Piperidin verrührt und zwei Stunden bei 45—50 ° gehalten, worauf man noch drei Stunden auf dem Wasserbad erwärmt (lebhafte Kohlendioxyd-Entwicklung). Nach Stehen über Nacht wird die ganze Masse, welche reichlich Krystalle enthält, mit 300 cm³ Wasser versetzt und nach Zerdrücken abgesaugt. Nach dem Waschen mit Wasser erhält man 8,7 g. Das Filtrat gibt nach dem Ansäuern mit konz. Salzsäure weitere 2,4 g; zusammen 11,1 g. Die Säure wird aus schwach ammoniakalischer Lösung mit Salzsäure umgefällt, Ausbeute 10,8 g = 85 %. Smp. 239 ° (Lit. 240 °). Bei manchen Versuchen betrug die Ausbeute bis 97 % (Lit. «fast theoretisch»).

2. Darstellung der o-Nitro-phenyl-propiolsäure

Zur Darstellung kann man entweder die freie o-Nitrozimtsäure mit Bromdampf in ihr Dibromid verwandeln [57]), oder man kann den viel leichter bromierbaren *Ester* in sein Dibromid überführen und aus diesem mit Alkali unter Verseifung Bromwasserstoff abspalten. Wir bevorzugten die letztere Methode.

Die Darstellung ist von *F. Beilstein* und *A. Kuhlberg* [58]), die Bromierung und weitere Umwandlung von *C. L. Müller* [59]) beschrieben worden.

Die Veresterung wird mit 6 g o-Nitrozimtsäure in 60 cm³ abs. Alkohol durch einstündiges Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff durchgeführt. Nach dem Erkalten giesst man auf 100 g Eis und macht mit fester Soda alkalisch. Der z. T.

56) J. Ind. Chem. Soc. **11**, 823; C. **1935** I 894, 3925. *S. Dutt*, J. Ind. Soc. **1**, 298 (1925); C. **1925**, II, 1853.

57) Helv. **4**, 633 (1921). Vgl. auch C. **1928**, I, 2610; Soc. **1928**, 605.

58) A. **163**, 131 (1872).

59) A. **212**, 128, 138 (1882).

feste, z. T. ölige Ester wird mit Äther aufgenommen und dieser nach dem Trocknen bis auf 50 cm³ abdestilliert. Durch Verdunstenlassen erhält man 6,4 g (93 %) gelblichweisse Krystalle vom Smp. 40 ° (Lit. 42 °). Er wurde direkt weiterverarbeitet.

20 g Ester werden in 100 cm³ trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst und mit 16 g Brom (ca. 10 % Überschuss) in 100 cm³ Schwefelkohlenstoff in 3 Portionen in Abständen von 15 Min. versetzt. Das erste Drittel wird unter Aufsieden rasch entfärbt; der letzte Anteil wird nicht mehr völlig entfärbt. Der Rückstand erstarrt zu gelblichweissen Krystallen vom Smp. 67—68 ° (Lit. 71 °). Ausbeute 32,8 g oder 95,3 %.

10 g Esterdibromid werden in 50 cm³ Methanol unter gelindem Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten gibt man innerhalb von 10 Min. unter ständigem Rühren 3 Mol methylalkoholisches Kaliumhydroxyd (78,6 cm³ einer normalen Lösung) hinzu. Nach beendeter Zugabe lässt man 15 Min. stehen, saugt von ausgeschiedenem Kaliumbromid ab und wäscht mit wenig Methylalkohol nach. Nachdem zwei Drittel des Alkohols durch Verdunsten oder Abdestillieren im Vakuum entfernt sind, erhält man rein weisse Nadeln [60]) von o-nitro-phenyl-propiolsaurem Kalium. Die abgesaugte alkoholische Mutterlauge hinterlässt bei völligem Eindampfen eine braunrote Krystallmasse, die neben Kaliumsalz etwas o-Nitro-phenyl-propiolsäure sowie etwas o-Nitro-phenyl-acetylen enthält. Man versetzt sie mit 80 cm³ Wasser und äthert das o-Nitro-phenyl-acetylen aus. Die wässrige Lösung wird tropfenweise mit 2-n. Schwefelsäure bis zur Trübung versetzt, worauf die freie Säure auskrystallisiert. Ebenso verfährt man mit der Hauptfraktion des Salzes.

Ausbeute 3,7 g (73 %) an o-Nitro-phenyl-propiolsäure vom Smp. 154—155° (Lit. zwischen 153 und 156 °).

3. o,o'-Dinitro-diphenyl-diacetylen

F. Strauss [61]) gibt eine Darstellung von Diphenyl-diacetylen aus Phenylpropiolsäure an. Diese Methode liess sich auf die Dinitro-Verbindung übertragen.

I. 20 g o-Nitrophenylpropiolsäure werden mit etwa 10 cm³ Wasser befeuchtet und mit 45 cm³ 2-n. Natronlauge neutralisiert, worauf man noch eine Spur o-Nitrophenylpropiolsäure bis zur schwach sauren Reaktion zugibt. Durch Zusatz von 10 g Kupfer II-chlorid-dihydrat wird das Kupfersalz ausgefällt; es wird abgesäugt und an der Luft getrocknet. Ausbeute 22,8 g = 98,3 %.

Das Kupfersalz der o-Nitrophenylpropiolsäure wird in 70 cm³ Pyridin gelöst und die dunkelgrüne Lösung auf dem Wasserbad erwärmt. Nach etwa 5 Min. erfolgt unter Braunfärbung eine stürmische Kohlendioxydentwicklung. Man erwärmt

60) Diese Krystalle wurden in wässriger Lösung zur Abtrennung von o-Nitro-phenyl-acetylen mit Äther ausgeschüttelt, doch scheint dies nicht nötig zu sein.

61) A. **342**, 224 (1905).

noch eine weitere halbe Stunde auf dem Wasserbad und lässt dann erkalten, wobei gelbbraune Nadeln von Dinitro-diphenyl-diacetylen ausfallen, die nach Absaugen mit kaltem Methanol gewaschen werden. Ausbeute 7 g, die aus viel Chloroform oder besser Nitrobenzol umkrystallisiert werden. 5 g vom Smp. 208 ° (Lit. [62]) 210 °).

Verwendet man das gebrauchte Pyridin zur erneuten Behandlung von o-nitrophenyl-propiolsaurem Kupfer, so entsteht vorwiegend o-Nitro-phenyl-acetylen-kupfer. Dies entsteht auch reichlich, wenn man frisches Pyridin in ungenügender Menge (40 statt 70 cm^3) verwendet. Die Verdünnung scheint also den Reaktionsverlauf zu beeinflussen.

Diese Beobachtung führte zu einer zweiten Methode, die noch bessere Ausbeuten gibt, wenn sie auch weniger elegant ist:

II. Man stellte wie oben das Kupfersalz der o-Nitro-phenyl-propiolsäure dar und führte auch die Decarboxylierung in gleicher Weise durch, verwendete aber nur 40 cm^3 Pyridin. Dabei trat niemals vollständige Lösung ein. Man erwärmte noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad und saugte den Niederschlag dann ab, wusch oder trocknete ihn aber nicht, sondern verrieb ihn langsam mit einer kalten Lösung von 22,5 g Kaliumferricyanid [63]) und 4 g Kaliumhydroxyd in 90 cm^3 Wasser. Man liess den Ansatz unter mechanischem Rühren mindestens 24 Stunden stehen, wobei der vorher rotbraune Niederschlag gelbgrün wurde. Er wurde abgesaugt und mit Wasser und kaltem Alkohol gewaschen. Die Rohausbeute betrug 10 g vom Smp. 205 ° (statt 208 °) oder 52 % der Theorie, bezogen auf die angewandte o-Nitro-phenyl-propiolsäure, nachdem von grossen Mengen anderer Produkte durch Extraktion mit heissem Nitrobenzol getrennt war.

B. Katalytische Hydrierungen von Acetylenderivaten

1. Hydrierung von o-Nitro-phenyl-acetylen

Die *Darstellung* des o-Nitro-phenyl-acetylens erfolgt nach *H. Kippenberg* [64]) durch 20stündiges Kochen von o-Nitro-phenyl-propiolsäure mit Wasser. *Kippenberg* nimmt zu dieser Decarboxylierung die 158fache Menge Wasser und erhält eine Ausbeute von 60 %. Wir machten kleinere Ansätze und kochten z. B. 6 g Säure mit 250 cm^3 Wasser, d. h. nur der 52fachen Menge, 20 Stunden lang. Das ausgefallene o-Nitro-phenyl-acetylen wird abgesaugt, dann mit Wasserdampf destilliert. Man erhält 1,5 g, also nur eine Ausbeute von 30 %. In einem anderen Ansatz gaben 15 g Säure in 900 cm^3 Wasser (60fache Menge) 4,5 g oder 39 %. Zur

62) *Beilstein* **5**, 693.
63) B. **15**, 51 (1882).
64) B. **30**, 1130 (1897).

Reinigung wird das o-Nitro-phenyl-acetylen aus der 6fachen Menge Methanol umkrystallisiert. Aus 5,9 g Rohprodukt krystallisieren als erste Fraktion 3,7 g vom Smp. 80—81 ° (Lit 81—82 °) und aus der Mutterlauge weitere 1,9 g vom Smp. ca. 75 °.

Es wurde versucht, die Decarboxylierung auf bequemerem Wege durch Erhitzen der o-Nitro-phenyl-propiolsäure mit Chinolin und Kupferpulver zu bewerkstelligen, ergab bei der Aufarbeitung keine ätherlöslichen Körper, sondern nur ein dunkles Harz.

Die *Hydrierung* des o-Nitro-phenyl-acetylens mit Platinoxyd nach *Adams* [65]) führte unter Aufnahme von 5 Mol Wasserstoff zum *o-Amino-äthylbenzol* (o-Äthylanilin).

0,5 g o-Nitro-phenyl-acetylen werden in 15 cm³ Alkohol unter gelindem Erwärmen gelöst und nach Zusatz von 50 mg Platinoxyd in einer Mikroapparatur bei 20 ° hydriert, was drei Stunden erfordert. Es werden 374 cm³ aufgenommen, was ziemlich genau 5 Mol Wasserstoff (ber. 381 cm³) entspricht. Die braune Lösung wird beim Öffnen des Kölbchens grün und gibt nach Filtrieren und Verdunstenlassen im Exsiccator 0,4 g grünbraunes Öl. Das ölige Amin wird mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid verrieben. Die entstandenen Krystalle werden auf Ton gepresst (Smp. 108 °) und bilden nach Umkrystallisieren aus heissem Wasser Nädelchen vom Smp. 110 °. (Die Literatur gibt für o-Äthylacetanilid den Smp. 113 ° an).

Ein Teil des Öles wird durch Verreiben mit konz. Salzsäure ins Hydrochlorid verwandelt und dieses aus Alkohol umkrystallisiert. Die wohl durch geringe Verunreinigung rötlich gefärbten Nadeln schmelzen bei 193 ° (Lit. 193 °).

Einmal zeigte die Hydrierungskurve nach der Aufnahme von 3,6 Mol Wasserstoff einen rapiden Anstieg, nach 5 Mol wurde sie dann waagrecht. Dies könnte vielleicht so gedeutet werden, dass nach der Reduktion der Nitrogruppe erst der Weg frei wird für eine rasche Hydrierung der Acetylenbindung.

Um eine *Zwischenstufe* zu fassen, wurde bei weiteren Hydrierungen in Dioxan nach Aufnahme von 3 Mol Wasserstoff abgebrochen. Beim Verdunsten über Vakuum blieb ein braungrünes Öl zurück, das mit Essigsäureanhydrid keine feste Substanz gab.

Daher wurde in einem weiteren Versuch 0,5 g o-Nitro-phenyl-acetylen direkt in 12 cm³ Essigsäureanhydrid mit Platinoxyd bis zur Aufnahme von 3 Mol Wasserstoff hydriert. Nach Zerlegung mit Wasser, Neutralisation mit Soda und Ausäthern hinterliess der Äther einen teils schmierigen, teils krystallinen braunen Rückstand. Durch Krystallisation aus Petroläther wurden neben öligen Anteilen (etwa die Hälfte) feine Nädelchen vom Smp. 108 ° erhalten, die mit dem früheren Produkt identisch waren und also aus o-Äthyl-acetanilid bestanden.

65) Darstellung nach Org. Synth., Coll. Vol. I, 452.

3,013 mg Subst. gaben 8,045 mg CO_2 und 2,19 mg H_2O
4,894 mg Subst. gaben 0,358 cm³ N_2 (11°, 738 mm)
$C_{10}H_{13}ON$ Ber. C 73,62 H 7,97 N 8,59 %
Gef. C 72,81 H 8,14 N 8,53 %

Demnach scheint auch bei einer Teilhydrierung nur das Endprodukt o-Äthylanilin fassbar zu sein. Der ölige Anteil könnte vielleicht aus Indolin bestehen.

2. Hydrierung von o-Nitro-phenylpropiolsäure-ester

Die *Darstellung* des o-Nitro-phenyl-propiolsäure-methylesters erfolgte nach *P. Pfeiffer* [66]). Nach Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff lag der Smp. bei 85 ° (Lit. 87—88 °). Die Hydrierungen wurden sowohl mit Platinoxyd als auch mit Raney-Nickel versucht.

a) Platinoxyd.

1 g Ester wurde in 15 cm³ reinstem Dioxan gelöst und mit 50 mg Platinoxyd hydriert. 1 g Ester würde unter Normalbedingungen zur Aufnahme von

5 Mol Wasserstoff 546 cm³,
4 Mol Wasserstoff 438 cm³,
3 Mol Wasserstoff 328 cm³

verbrauchen. Nach 180 Min. war die Wasserstoffaufnahme beendet; 426,6 cm³ waren verbraucht, also recht genau 4 Mol Wasserstoff.

Das Filtrat wurde im Vakuum über Schwefelsäure fraktioniert eindunsten gelassen. Man erhielt insgesamt 0,8 g weissgelber Krystalle vom Rohschmelzpunkt 131—132 °, sehr leicht löslich in Eisessig und heissem Wasser, weniger leicht in Methanol und Athanol, Aceton und Benzol, schwerlöslich in Äther.

Die Acetylierung durch 5stündiges Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad lieferte nur unveränderte Substanz zurück. Ebenso wenig veränderte ein Verseifungsversuch durch 7stündiges Erwärmen mit 21prozentigem methanolischem Kaliumhydroxyd die Substanz. Es handelte sich, wie sich bei der Aufarbeitung des Versuches mit Raney-Nickel (s. u.) ergab, um ein Gemisch von Carbostyril und Hydrocarbostyril.

b) Raney-Nickel.

3 g Ester werden in 60 cm³ Methanol durch schwaches Erwärmen gelöst, mit Raney-Nickel versetzt und bei Zimmertemperatur hydriert; in ca. 6 Stunden werden 4,9 Mol Wasserstoff aufgenommen. Man saugt vom Katalysator ab und wäscht

66) A. **411**, 148 (1915).

mit 20 cm³ Methanol nach. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleiben 1,6 g eines grünlichen, leicht schmierigen Pulvers, das äusserst unscharf (ab 70 °) schmilzt. Es wird 5 Mal mit insgesamt 175 cm³ Äther ausgekocht, wobei etwa die Hälfte ungelöst bleibt [67]).

Aus dem *ätherlöslichen* Teil wird das Lösungsmittel abdestilliert. 0,8 g eines teils krystallinen, teils amorphen Rückstandes vom Smp. 127—132 ° hinterbleiben. (Auf das vorliegende Hydrocarbostyril bezogen, entspricht das einer Ausbeute von 37,2 %). Das Produkt wird zweimal aus 65 cm³ heissem Wasser und anschliessend aus Alkohol umkrystallisiert, wobei der Smp. sich bis auf 165 ° steigern lässt. Dass *Hydrocarbostyril* vorliegt, beweist ein Mischschmelzpunkt mit einem nach *P. Friedländer* und *A. Weinberg* [68]) dargestellten Präparat: Es ergab sich keinerlei Depression (Lit. Smp. 163—165 °). Auch die Analyse stimmt darauf.

4,189 mg Subst. 0,383 cm³ N_2 (14°, 737 mm)
C_9H_9ON Ber. N 10,60 Gef. N 10,56 %

Der *ätherunlösliche* Teil wird mit 50 cm³ heissem Wasser ausgezogen: Beim Erkalten fallen 0,35 g grünlicher Nädelchen, die nachmals unter Zusatz von Tierkohle aus Wasser umkrystallisiert werden. Smp. 191—192 °. Ein Mischschmelzpunkt mit *Carbostyril*, dargestellt nach *A. Baeyer* und *O. R. Jackson* [69]), zeigt keine Depression (Lit. Smp. 195—200 °). Darauf passt auch die Analyse:

3,226 mg Subst. gaben 0,303 cm³ N_2 (15,5°, 738 mm)
C_9H_7ON Ber. N 10,77 Gef. N 10,81 %

Der wasserunlösliche Rückstand wurde nicht weiter untersucht.

Hydrierung der freien o-Nitrophenylpropiolsäure.

Bei der katalytischen Hydrierung der freien Säure entstand nach der Aufnahme von 2,7 bis 3,65 Mol Wasserstoff in verschiedenen Versuchen ebenfalls eine krystallisierte Substanz vom Smp. 108—120 °. Da die Substanz weder eine primäre Aminogruppe noch ein Carboxyl enthielt, lag wahrscheinlich auch wieder ein Gemisch von Carbostyril und Hydrocarbostyril vor, wie es bei der Hydrierung des Esters entstanden war.

67) Da auch Carbostyril in Äther löslich ist, war diese Trennung nicht zu erwarten. Vielleicht hängt sie mit dem amorphen Charakter des vorliegenden Carbostyrils zusammen. Die Reintrennung wird natürlich erst durch die Umkrystallisationen erzielt.

68) B. **15**, 1423 (1882).

69) B. **13**, 115 (1880).

3. Hydrierung von o-Nitrotolan [70]).

Von *P. Ruggli* und *O. Schmid* [71]) wurde Nitrotolan mit Stannochlorid in Eisessig-Chlorwasserstoff mit einer Ausbeute von 69,3 % zu o-Aminotolan reduziert. Auch die katalytische Hydrierung von Nitrotolan zum entsprechenden Amin geht gut, besonders mit altem Raney-Nickel. Zweckmässig unterbricht man die Hydrierung, bevor die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen ist, um dadurch die Bildung von o-Amino-stilben hintanzuhalten.

1 g Nitrotolan wurde in 20 cm³ Alkohol unter gelindem Erwärmen gelöst, mit einer Löffelspitze voll drei Monate altem Raney-Nickel versetzt und bei Zimmer-Temperatur hydriert. Die zur Verwandlung der Nitro- in eine Aminogruppe nötigen 3 Mol Wasserstoff entsprachen unter den vorliegenden Bedingungen von Druck, Temperatur und Menge 336,8 cm³. Die Hydrierung wurde unterbrochen, als 96 % dieser Menge aufgenommen waren (325 cm³). Dann wurde vom Katalysator abgesaugt, das Filtrat auf dem Wasserbad eindunsten gelassen und der Rückstand auf Ton gebracht. Man erhielt 0,7 g schwachgelbe Nadeln des o-Aminotolans (Ausbeute 81 %). Nach Umkrystallisieren aus 10 cm³ Alkohol erhielt man eine erste Fraktion von 0,3 g mit dem Smp. 87—89 ° und eine zweite Fraktion vom Smp. 85—87 ° (Lit. Smp. 89 °).

4. Hydrierung von o,o'-Dinitro-diphenyl-diacetylen

a) Zu o,o'-Diamino-diphenyl-diacetylen.

Für die geplante Wasseranlagerung an die Acetylenbindung des Dinitro-diphenyl-diacetylens ist diese Verbindung wenig geeignet, da sie mit konz. Schwefelsäure in Di-Isatogen übergeht, was übrigens auch durch Belichten in Chloroformlösung [72]), oder, wie wir neuerdings beobachteten, beim Stehen des trockenen Präparates am Licht eintritt. Auch die Addition von Halogen an die Dreifachbindungen ist bisher nicht gelungen. Aus diesem Grunde wurde das leichter lösliche Diamin dargestellt.

o,o'-Diamino-diphenyl-diacetylen ist bisher nur von *A. Baeyer* [73]) beschrieben worden. Er hebt hervor, dass chemische Reduktionsmittel auf den Dinitrokörper nur schwierig einwirken, und befürchtet, dass auch die Acetylenbindungen z. T. angegriffen werden. Die Darstellung des Diamins gelang ihm nur auf einem Umweg: Er reduzierte o-Nitro-phenyl-acetylen [74]) mit Zinkstaub und Ammoniak zu o-Amino-

70) *P. Ruggli* und *A. Staub*, Helv. **20**, 43 (1937); *P. Ruggli, E. Caspar* und *B. Hegedüs*, Helv. **20**, 257 (1937); *P. Pfeiffer*, A. **411**, 103 (1916).
71) Helv. **18**, 1220 (1935).
72) *P. Ruggli, A. Bolliger*, Helv. **4**, 636 (1921).
73) B. **15**, 52 (1880.
74) B. **15**, 2259 (1882).

phenyl-acetylen, acetylierte das zersetzliche Öl und behandelte seine Kupferverbindung mit Kaliumferricyanid, wobei sich zwei Molekeln zum Diacetamino-diphenyl-diacetylen zusammenlagern. Anschliessend wurde das Diacetylderivat zum freien Diamin vom Smp. 128 ° verseift [75]).

Die *katalytische Hydrierung* liefert (im Gegensatz zu *Baeyers* Befürchtungen) bei rechtzeitiger Unterbrechung 71—84 % Ausbeute an Diamin; daher ist es zweckmässig, einen weniger aktiven, mindestens zwei Monate alten Raney-Katalysator zu verwenden, oder frischeren Katalysator nur in kleinen Mengen.

5 g Dinitrokörper werden in 100 cm³ Äther suspendiert, mit wenig Raney-Nickel versetzt (ein Drittel Teelöffel voll) und in einer Hydrierflasche mit Kühlschlange hydriert. Man speist die Kühlschlange mit kaltem Wasser, um den Dampfdruck des Äthers zu verringern. Nach drei bis vier Stunden ist die Substanz in Lösung gegangen. Die zur Reduktion notwendigen 6 Mol Wasserstoff nahmen unter den vorliegenden Bedingungen ein Volumen von 2420 cm³ ein; nachdem sie verbraucht sind, wird die Wasserstoffaufnahme träge. Man lässt noch etwa 10 Min. gehen, in denen fast nichts mehr aufgenommen wird, saugt vom Katalysator ab, destilliert den Äther ab und bringt den Rückstand auf Ton. Die erhaltenen 3,1 g (Ausbeute 79 %) schmutziggelber Nädelchen werden in 90 cm³ warmen Methylalkohol gelöst und durch Ausspritzen mit etwa 30 cm³ Wasser wieder gefällt. Man erhält 1,9 g vom Smp. 125—127 ° (Lit. 128 °). Aus der Mutterlauge erhält man durch weiteres Ausspritzen mit Wasser noch 0,8 g vom Smp. 121—124 °.

Andere Ansätze gaben gelegentlich geringere, aber reinere Ausbeuten, so dass die Umkrystallisation überflüssig wurde.

Andere Lösungsmittel bewährten sich nicht: Dioxan machte die Aufarbeitung schwierig, Pyridin bewirkte Bildung von Harzen, Essigsäureanhydrid lieferte nur geringe Ausbeuten (25 %).

Sollte sich bei dem oben beschriebenen Versuch in Äther beim Abnutschen des Katalysators das Filtrat von gelbgrün in rötlich bis braun verfärben, so wird in der Lösung sofort acetyliert. In diesem Fall setzt man ohne Erwärmen 15 cm³ Essigsäureanhydrid zu. Nach wenigen Minuten beginnt die Krystallisation des Diacetylderivates. Man lässt im Dunkeln stehen, saugt am nächsten Tag ab und wäscht mit Alkohol. Ausbeute 3,75 g oder 71 % d. Th. an Diacetylderivat vom Smp. 226—228 °, ab 220 ° sinternd (Lit. 231 °; das Diacetylderivat ist in der 80-fachen Menge kochendem Eisessig löslich. Das krystallisierte Produkt wird am Licht rosarot.

Auch durch *chemische Reduktion* liess sich das Diamin aus dem Dinitrokörper erhalten:

2 g Dinitro-diphenyl-diacetylen werden in 30 cm³ Eisessig suspendiert und auf 65—70 ° erwärmt. Unter mechanischem Rühren gibt man innerhalb von

[75]) B. **15**, 61 (1882).

40 Min. 12 g Zinkstaub zu, wobei sich die Suspension schliesslich braun färbt. Nach beendetem Eintragen hält man weitere 50 Min. auf der gleichen Temperatur und saugt dann vom Zinkschlamm ab. Der Zinkschlamm wird sechsmal mit je 20 cm³ Äther ausgekocht und die ätherische Lösung mit dem Eisessig vereinigt. Beim Stehen scheidet sich ein Zinksalz ab, das durch Filtration entfernt wird. Die Lösungen werden im Vakuum eingeengt und der braune Rückstand mit Essigsäure-anhyrid versetzt, wobei geringe Selbsterwärmung auftritt. Nach dreistündigem Stehen dampft man im Vakuum ein und spült dann das klebrige Diacetylderivat mit Eisessig (15 cm³) heraus. Man erhält 0,6 g vom Smp. 230 ° (Lit. 231 °). Beim Ausspritzen der Mutterlauge mit Wasser erhält man noch weitere 0,6 g als zunächst öliges, beim Reiben krystallisierendes Produkt vom Smp. 218 °. Die gesamte Rohausbeute beträgt also 1,2 g oder 55 %.

Von anderen Reduktionsmitteln gab Natriumsulfidlösung in Pyridin-Wasser-Alkohol nur harzige Körper; Aluminiumamalgam in feuchtem Dioxan gab eine geringe Ausbeute an Diamin, das als Hydrochlorid gefällt wurde.

A. Baeyer hat die *Verseifung des Diacetylderivates* durch Kochen mit «gleichen Teilen» Wasser, Alkohol und Schwefelsäure bewerkstelligt. Dann wurde in Wasser gegossen und die Base nach Filtration mit Ammoniak ausgefällt.

Bei der Ausführung dieser Vorschrift verwenden wir gleiche *Gewichtsteile* Wasser, Alkohol und konz. Schwefelsäure und suspendieren in 100 cm³ dieser Mischung 4 g Diacetylderivat. Nach 1—2 Stunden Erwärmen auf dem Wasserbad unter Rückfluss ist eine braune Lösung entstanden, die nach Abfiltrieren geringer Verunreinigungen in das gleiche Volum Wasser gegossen wird. Durch konz. Ammoniak wird das freie Diamin als gelbes, z. T. krystallines Pulver gefällt, abgesaugt und auf Ton getrocknet. Rohausbeute 2,8 g oder 96 % der Theorie. Zur Reinigung werden die 2,8 g in 80 cm³ Methanol unter Erwärmen gelöst, filtriert und fraktioniert mit Wasser ausgespritzt. Man erhält:

1. 1,0 g (= 36 %) vom Smp. 126—127 ° (Lit. 128 °),
2. 0,6 g (= 21 %) vom Smp. 123—124°,
3. 0,1 g (= 3,5 %), ab 114 ° sinternd,

zusammen 1,7 g (= 60 %) an einmal umkrystallisiertem Produkt.

Dipikrat.

0,2 g Diamin werden in 5 cm³ Alkohol unter Erwärmen gelöst und mit 10 cm³ alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt. Beim Reiben fällt das Pikrat aus, das abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wird. Ausbeute 0,55 g (91 %) vom Smp. 192—193 °. Zur Umkrystallisation löst man es in 50 cm³ heissem Alkohol, gibt einige Tropfen Pikrinsäurelösung hinzu und spritzt nach dem Erkalten etwas Wasser in die Lösung, worauf das Pikrat krystallin ausfällt. Smp. *193* ° unter Dunkel-

färbung. Da nur ein Dipikrat vorliegt, scheinen die Acetylenbindungen unbeteiligt geblieben zu sein.

3,001 mg Subst. gaben 5,385 mg CO_2 und 0,83 mg H_2O
4,542 mg Subst. gaben 8,140 mg CO_2 und 1,20 mg H_2O
1,766 mg Subst. gaben 0,225 cm³ N_2 (18°; 737 mm)
1,323 mg Subst. gaben 0,338 cm³ N_2 17,5°, 737 mm)

$C_{28}H_{18}O_{14}N_8$	Ber. C 48.70	H 2,61	N 16,23 %
	Gef. C 48,93	H 3,09	N 16,42 %
	C 48,87	H 2,95	N 16,54 %

Ein Versuch, das *Dibenzalderivat* aus dem o,o'-Diamino-diphenyl-diacetylen (0,1 g) und 0,1 m³ Benzaldehyd (2 Mol) durch 5 Min. langes Erwärmen auf dem Wasserbad darzustellen, führte zu einem zähen braunen Öl, das auch mit Petroläther nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Dibenzoylderivat.

0,85 g Diamin werden in 3—4 cm³ Pyridin gelöst und unter Kühlung tropfenweise mit Benzoylchlorid versetzt. Das Dibenzoylderivat fällt sofort aus. Es wird abfiltriert, mit Wasser, Alkohol und Äther nachgewaschen und auf Ton getrocknet. Darauf wird es aus wenig Benzol umkrystallisiert. Man erhält 1,4 g = 86 % vom Smp. *210—211* °, der sich bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr erhöht.

3,477 mg Subst. gaben 10,23 mg CO_2 und 1,52 mg H_2O
3,180 mg Subst. gaben 9,54 mg CO_2 und 1,365 mg H_2O
2,584 mg Subst. gaben 0,150 cm³ N_2 (24,5°, 739 mm)

$C_{30}H_{20}O_2N_2$	Ber. C 81,81	H 4,54	N 6,36 %
	Gef. C 82,17	H 4,88	N 6,47 %
	C 81,74	H 4,80 %	

b) Totalhydrierung zu o,o'-Diamino-diphenylbutan.

0,5 g o,o'-Dinitro-diacetylen werden in 100 cm³ Alkohol [76]) suspendiert und mit zwei Teelöffeln alkoholfeuchtem *frischem* Raney-Nickel versetzt. Bei Zimmertemperatur kommt die Reaktion nach 5 Stunden mit 1940 cm³ Wasserstoffaufnahme zum Stillstand; für die erforderlichen 10 Mol berechnen sich 1918 cm³. Das Filtrat vom Katalysator wird im Vakuum zur Trockne gedampft und der nach Erkalten krystallisierende Rückstand auf Ton gestrichen. Rohausbeute 1,5 g (73%) grünlichweisse Krystalle. Durch Umkrystallisieren aus wenig Methyl- oder Äthylalkohol erhält man leicht grünlich gefärbte Prismen vom Smp. 73—75 °.

[76]) Ein Versuch wurde auch in viel Dioxan ausgeführt, das die Subst. besser löst, aber durch billigeren Alkohol ersetzt werden kann.

3,962 mg Subst. gaben 11,58 mg CO_2 und 3,05 mg H_2O
1,782 mg Subst. gaben 0,181 cm³ N_2 (17,5°, 747 mm)
$C_{16}H_{20}N_2$ Ber. C 80,00 H 8,33 N 11,66 %
Gef. C 79,78 H 8,69 N 11,76 %

Das *Dichlorhydrat* krystallisiert beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit wenig konz. Salzsäure in weissen Nadeln oder Blättchen und kann aus wenig säurehaltigem Wasser umkrystallisiert werden. Analog entsteht das *Sulfat* beim Zutropfen von konz. Schwefelsäure zur alkoholischen Lösung des Diamins; es ist aus schwefelsäurehaltigem Wasser umkrystallisierbar.

Dipikrat von o,o'-Diamino-diphenylbutan.

Das Dipikrat entsteht, wenn man 0,4 g Diamin in 5 cm³ Alkohol durch Erwärmen löst und mit alkoholischer Pikrinsäure versetzt. Das gelbe Krystallpulver wird nach Waschen mit Alkohol aus viel Alkohol umkrystallisiert, dem man einige Tropfen Pikrinsäurelösung zugesetzt hat. Smp. unscharf *225—232* °. Ausbeute 46 %.

4,851 mg Subst. gaben 8,55 mg CO_2 und 1,075 mg H_2O
1,879 mg Subst. gaben 0,258 m³ N_2 (17°, 745 mm)
$C_{28}H_{26}O_{14}N_8$ Ber. C 48,13 H 3,72 N 16,05 %
Gef. C 48,14 H 3,93 N 15,84 %

Diacetylderivat.

0,6 g Diamin werden mit Essigsäure-anhydrid übergossen, wobei sie fast momentan in einen weissen Krystallbrei übergehen, der aus Eisessig umgelöst und auf Ton getrocknet wird. Feine weisse Nädelchen vom Smp. *231—232* ° in 73 % Ausbeute.

4,431 mg Subst. gaben 12,00 mg CO_2 und 2,92 mg H_2O
3,389 mg Subst. gaben 0,247 cm³ N_2 (17,5°, 745 mm)
$C_{20}H_{24}O_2N_2$ Ber. C 74,07 H 7,42 N 8,64 %
Gef. C 73,91 H 7,38 N 8,40 %

Dibenzoylderivat.

0,2 g Diamin werden in 5 cm³ Pyridin mit Benzoylchlorid versetzt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen und nach Trocknen auf Ton aus Aceton umkrystallisiert. Ausbeute 83 %. Smp. *210—211* °.

2,277 mg Subst. gaben 6,680 mg CO_2 und 1,325 mg H_2O
3,580 mg Subst. gaben 0,203 cm³ N_2 (17°, 747 mm)
$C_{30}H_{28}O_2N_2$ Ber. C 80,35 H 6,25 N 6,25 %
Gef. C 80,08 H 6,51 N 6,56 %

C. Ringschlussversuche

1. Mit Säuren als Kondensationsmittel

a) o-Aminotolan.

Das oben katalytisch aus o-Nitrotolan dargestellte o-Aminotolan gibt mit konz. *Salzsäure* nur ein Chlorhydrat, das beim Versetzen mit Ammoniak wieder die Base zurückgibt. Mit konz. *Schwefelsäure* dagegen erfolgt ein Ringschluss zu α-Phenylindol [77]). Dazu wurde die Base erst in ihr Sulfat verwandelt und dieses dann mit konz. Schwefelsäure behandelt.

0,4 g o-Aminotolan werden mit 5 cm³ 2-n. und einem Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und schwach erwärmt. Die gelben Nadeln gehen dabei in Lösung; beim Erkalten krystallisiert das Sulfat in langen weissen filzigen Nadeln aus, die scharf abgesogen und dann unter Rühren in kleinen Portionen in 10 cm³ konz. reine Schwefelsäure eingetragen werden, wo sie sich dunkel-olivgrün lösen. Die Temperatur steigt dabei um 10 °. Nach 5 Min. stetigen Rührens wird auf Eis gegossen, wobei das α-Phenylindol als gelblich-weisse, schwer filtrierbare Substanz ausfällt. Nun wird mit 70 cm³ Äther ausgeäthert, mit Sodalösung und Wasser gewaschen und mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wird bis auf 5 cm³ abdestilliert und der Rest abdunsten gelassen. Der Rückstand beträgt knapp 0,4 g vom Smp. 179—182 °. Eine Probe davon zeigt aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert den Smp. 186 ° [78]). Ein Mischschmelzpunkt mit α-Phenilindol (Lit. 186 °) zeigt keine Depression.

b) o,o'-Diamino-diphenyl-diacetylen.

Ringschlussversuche mit Salzsäure, Schwefelsäure und Pikrinsäure zeigten keinen Erfolg.

Übergoss man 0,2 g Diamin mit 2 cm³ reiner konz. Salzsäure, so bildeten sich sofort die feinen weissen Nädelchen des Chlorhydrats. Nach 1—2stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad unter jeweiligem Nachfüllen der abgedunsteten Salzsäure wurde das feuchte Produkt in 5 cm³ Wasser gebracht, worin es sich durch Hydrolyse sofort wieder in das gelbe Diamin zurückverwandelte. Nach dem Neutralisieren mit 2-n. Natronlauge und Trocknen auf Ton lag der Smp. bei 127 °, Ein Mischsmp. mit Diamin ergab keine Depression. Die Ausbeute war fast quantitativ, es war also keine Veränderung eingetreten.

77) o-Aminotolan gibt mit *Pikrinsäure* keinen Ringschluss, sondern nur Harz. *P. Ruggli* und *O. Schmid*, Helv. **18**, 1219 (1935).

78) Ein ähnlicher Smp. 189 ° wurde auch einmal bei der Acetylierung von o-Aminotolan, die später beschrieben wird, beobachtet; doch kann dort kein α-Phenylindol vorliegen, da der Smp. beim Umkrystallisieren auf 116° fiel.

Alkoholische Pikrinsäure wurde in einigen Fällen für Ringschlüsse benützt [79]). Das oben dargestellte Dipikrat vom Smp. 193 ° wurde in 20 cm³ Alkohol zwei Stunden unter Rückfluss gekocht und nach dem Erkalten unverändert zurückgewonnen. Ein Mischschmelzpunkt mit ursprünglichem Dipikrat (Smp. 193 °) ergab keine Erniedrigung.

Hydratisierungs- und Ringschlussversuche mit *Schwefelsäure* waren ebenfalls ergebnislos. Aus dem o,o'-Diamino-diphenyl-diacetylen wurde zuerst das Sulfat durch Verreiben von 0,2 g Diamin mit 2,5 cm³ 49prozentiger Schwefelsäure (1 Vol : 1 Vol) und einer Minute Erwärmen dargestellt. Lösung trat nicht ein, aber eine vollständige Umwandlung in das Sulfat. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und auf Ton gebracht; man erhielt knapp 0,4 g weisse feine Nädelchen. Das Gewicht entspricht einer Aufnahme von 2 Mol Schwefelsäure. Die Löslichkeit des Sulfats beträgt 0,15 g in 2 cm³ Wasser. Es ist sehr leicht hydrolysierbar.

Versuch zur Hydratisierung der Acetylenbindungen.

0,25 g Sulfat wurden in 30 cm³ Schwefelsäure (2 Vol konz. Säure : 1 Vol Wasser) allmählich unter Rühren eingetragen. Es bildete sich eine braungrüne trübe Lösung. Nachdem man 2 Min. auf 100 ° erwärmt hatte, wurde bei Raumtemperatur 3 Tage stehen gelassen. Dann wurde auf Eis (50 cm³) gegossen und das feine gelbliche Diamin (Sulfat, das in wässriger Lösung hydrolysierte) mit 50 cm³ Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde mit 2-n. Soda und Wasser gewaschen, mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und der Äther zum grössten Teil verjagt. Die restlichen 5 cm³ liess man eindunsten; als Rückstand erhielt man die gelben Nadeln des Diamins, 0,05 g, Smp. 118—124 °. Ein Misch-Smp. mit ursprünglichem Diamin ergab keine Depression.

Der saure wässrige Teil wurde mit konz. Natronlauge und 2-n. Natronlauge alkalisch gemacht, mit 50 cm³ Äther ausgezogen, der Äther wieder mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und bis auf ein kleines Volum verjagt. Nachdem der letzte Rest Äther an der Luft abgedunstet war, blieb ein Rückstand von knapp 0,1 gelbe Nadeln des Diamins zurück vom Smp. 120—124 °. Ein Misch-Smp. mit ursprünglichem Diamin ergab ebenfalls keine Erniedrigung. Das Diamin war also fast quantitativ wieder zurückerhalten worden.

Der gleiche Versuch wurde mit 73-, 78-, 82-, 84-, 98-volumproz. Schwefelsäure, ebenso unter Zusatz von Quecksilbersulfat, ausgeführt, aber jedesmal wurde wieder das Ausgangsmaterial zurückerhalten. Wenn man dagegen einen Ansatz während einer Stunde auf 80 ° erwärmte, so trat Zersetzung der Substanz ein.

Ebenso erfolglos verliefen Hydratisierungsversuche nach Vorschriften von *W. P. Buttenberg* [80]) (Hydratisierung CH_3-C_6H_4-C≡C-C_6H_4-CH_3 mit Schwe-

79) *P. Ruggli*, B. **50**, 883, 890 (1917). *P. Ruggli, O. Schmid*, Helv. **18**, 1216 (1935).
80) A. **279**, 335 (1899).

felsäure und Eisessig) und nach *V. Grignard* und *Tchéoufaki* [81]) (Hydratisierung mit Schwefelsäure, Alkohol und Sauerstoff als Katalysator).

Wurde an Stelle des Sulfats das Chlorhydrat oder das Diacetylderivat mit Schwefelsäure behandelt, so trat beim ersteren nur Spaltung, beim letzteren Verseifung ein.

2. Ringschlussversuche mit Nitrosobenzol

a) Wiederholung der Arbeit von L. Alessandri; Reaktion von Tolan und Nitrosobenzol.

L. Alessandri [82]) hat Nitrosobenzol auf Substanzen mit dreifacher Bindung einwirken lassen. Aus Tolan oder Phenylpropiolsäureester erhielt er mit Nitrosobenzol Dinitrone. Er arbeitete in indifferenten Lösungsmitteln wie Benzol, Äthylalkohol und Eisessig.

Da *L. Alessandri* für die Reaktion kein Lösungsmittel angab, wurden die Versuche mit Tolan und Nitrosobenzol in Dioxan, Eisessig, Chloroform und Benzol ausprobiert. Beim Versuch mit Chloroform als Lösungsmittel blieb das Tolan unverändert, bei Anwendung von Dioxan wurden 12 % Dinitron erhalten und gut 50 % unverändertes Tolan, obwohl diese beiden Reaktionsgemische im Dunkeln während 13 Monaten aufbewahrt wurden. Am besten waren die Ausbeuten an Dinitron in den Lösungsmitteln Benzol und Eisessig.

2,45 g Nitrosobenzol wurden in 10 cm³ *Benzol* unter gelindem Erwärmen gelöst und erkalten gelassen. Darauf wurde diese Lösung in 2 g Tolan in 5 cm³ Benzol bei Raumtemperatur gegossen. Das Tolan löste sich zum grössten Teil. Während 7 Wochen liess man den Ansatz verschlossen im Dunkeln stehen, wobei sich das Dinitron in schönen, glänzenden, gelbbraunen Krystallen abschied. Nach dem Absaugen wogen die Krystalle 1,7 g; Smp. 198—200 ° (Lit 222 ° unter Zersetzung). Nach dem Verdunsten des Filtrates konnten noch 0,8 g Dinitron vom Smp. 195—199 ° gewonnen werden. Gesamtausbeute 2,5 g = 56 %.

Ein Versuch mit *Eisessig* als Lösungsmittel wurde ebenso angesetzt und aufgearbeitet wie der Versuch mit Benzol. Nach 7 Wochen Stehen waren 2 g Dinitron vom Smp. 209—210 ° abgesaugt. Die Mutterlauge gab nach Eindunsten eine zweite Fraktion von 0,9 g Dinitron vom Smp. 199—205 °.

b) o,o'-Diamino-diphenyl-diacetylen und Nitrosobenzol in Chloroform.

1 g Nitrobenzol (2,2 Mol) wurden in 6 cm³ Chloroform gelöst und bei 6 ° 0,5 g Diamin zugefügt. Das Diamin löste sich im Verlauf von ca. 90 Min. mit

81) C. r. **188**, 527 (1929). Vgl. auch *G. Griner*, A. ch. et phys. **26**, 354 (1892) Hydratisierung von CH_3-C≡C-C≡C-CH_3; und *Dupont* C. r. **148**, 1522 (1909).

82) G. **25**, 193 (1922); **57**, 195 (1927).

grüner bis olivgrüner Farbe. Das Reaktionsgemisch wurde während 5 Tagen verschlossen im Dunkeln aufbewahrt. Eine krystalline Abscheidung war sichtbar. Man liess das Chloroform verdunsten; der Rückstand, der aus Krystallen und Harz bestand, wurde mit Ligroin, in dem das Harz löslich ist, gewaschen und der feste Rückstand, der amorph zu sein schien, abgesaugt. Ausbeute 0,9 g. Ein Smp. war nicht bestimmbar, da die Substanz beim Erwärmen sofort verharzte. Sie war in Äther sehr leicht löslich, blieb beim Verdunsten des Äthers schmierig zurück, konnte aber mit Petroläther wieder in 0,6 g Pulver zurückverwandelt werden. Bei einem Versuch zu acetylieren verharzte sie wieder.

c) o,o'-Diacetamino-diphenyl-diacetylen wurde auch mit Nitrosobenzol umgesetzt, da im vorhergehenden Versuch vielleicht die Aminogruppe störend gewirkt haben könnte. Das Ausgangsmaterial wurde aber unverändert zurückgewonnen.

d) Diphenyl-diacetylen und Aminotolan ergaben beim Umsatz mit Nitrosobenzol nur Schmieren.

e) Acetaminotolan.

Zur *Acetylierung* wurden 0,5 g o-Aminotolan mit wenig Essigsäureanhydrid übergossen, wobei Lösung und Temperaturerhöhung eintraten. Kurz darauf krystallisierte das Acetylderivat aus, das auf Ton gebracht wurde. Smp. 116—117 °[83]). Diese 0,6 g wurden aus 3 cm³ Methanol umkrystallisiert. Smp. 118 °.

4,302 mg Subst. gaben 12,93 mg CO_2 und 2,155 mg H_2O
3,229 mg Subst. gaben 0,170 cm³ N_2 (21,5°, 744 mm)

$C_{16}H_{13}ON$	Ber. C 81,70	H 5,53	N 5,96 %
	Gef. C 82,05	H 5,61	N 5,99 %

Bei einem Versuch, diese Substanz mit Nitrosobenzol umzusetzen, wurde nur Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Dieser Versuch wurde ebenso wie die vorhergehenden in Chloroform durchgeführt.

3. Ringschlussversuche durch Anlagerung von Phenylhydrazin[84]).

Ebenso erfolglos wie die Anlagerung von Nitrosobenzol an die Acetylenbildung verliefen die Versuche mit Phenylhydrazin, die mit *o,o'-Diamino-diphenyl-diacetylen* und *Diphenyl-diacetylen* durchgeführt wurden. Immer wurde nur das Ausgangsmaterial zurückerhalten.

83) Ein Smp. von 189° wurde einmal gefunden, unreproduzierbar.
84) Vgl. *E. Buchner*, B. **22**, 2929 (1889): Acetylendicarbonester.

0,1 g Diamin wurden mit 0,1 g Phenylhydrazin (ca. 2 Mol) auf dem Wasserbad bei ca. 95 ° während drei Stunden erwärmt. Man liess den Versuch über Nacht stehen, und am nächsten Morgen wurde die feuchte Masse auf Ton gepresst, dann in Alkohol gelöst und mit Wasser wieder ausgespritzt. Es war wieder das Ausgangsmaterial vom Smp. 127 °. Ein Misch-Smp. mit ursprünglichem Diamin ergab keine Erniedrigung.

Auf die gleiche Weise wurde der Versuch mit Diphenyldiacetylen ausgeführt. Die Substanz wurde unverändert zurückerhalten.

4. Versuche zur Anlagerung von Piperidin[85]).

Da Phenylhydrazin sich an die Acetylenbindung nicht anlagert, war schon fast zu erwarten, dass Piperidin zur Anlagerung auch nicht fähig ist. Versuche wurden mit *Tolan* und *Diphenyl-diacetylen* ausgeführt und verliefen ergebnislos.

0,9 g Tolan wurden in 15 cm³ Alkohol unter Erwärmen eben gelöst und 0,45 g Piperidin (1 Mol) zu der erkalteten Lösung, in der das Tolan zum Teil wieder auskrystallisierte, zugegeben, wobei keine Temperaturerhöhung beobachtet wurde. Alsdann erwärmte man 2 Stunden auf dem Wasserbad, liess erkalten und den Alkohol abdunsten. Der Rückstand (0,8 g vom Smp. 58 °) wurde auf Ton gebracht. Es war wieder Tolan, was, wie ein Misch-Smp. bestätigte, fast quantitativ zurückerhalten war.

1 g *Diphenyl-diacetylen* wurde in 20 cm³ Alkohol unter Erwärmen eben gelöst. Zu der erkalteten Lösung, in der das Diphenyl-diacetylen zum Teil wieder auskrystallisierte, wurde 1 g Piperidin (2 Mol) zugegeben. Es war keine Reaktion und keine Temperaturerhöhung zu beobachten. Dann wurde, gleich wie beim vorhergehenden Versuch, während 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten krystallisierte das unveränderte Diphenyldiacetylen in spiessigen Nadeln wieder aus und wurde auf Ton gebracht. Ein Misch-Smp. ergab wiederum keine Depression, das Ausgangsmaterial wurde fast quantitativ zurückgewonnen.

5. Versuche zur Halogenierung von Dinitro- und Diacetamino-diphenyl-diacetylen

a) Bromierung von o,o'-Dinitro-diphenyl-diacetylen.

2 g Substanz wurden in 25 cm³ *Nitrobenzol* bis 130 ° erwärmt, wobei Lösung eintrat. Zu der warmen Lösung wurden im Verlauf von 1 Stunde 4 Mol Brom (dazu 10 % Überschuss = 2,5 g) in 25 cm³ Nitrobenzol zugetropft. Die Farbe

85) Vgl. *H. Mourreu, Lancennec*, C. r. **143**, 553, 596 (1906) und *S. Ruhemann, A. V. Cunnington*, Soc. **75**, 954 (1899) (Propiolsäurenitril bzw. Acetondicarbonester).

der Lösung ging von braunrot in dunkelrot über. Nach Beendigung des Eintropfens wurde noch eine Stunde bei einer Temperatur von 160 ° gehalten, wobei die Farbe der Lösung von dunkelrot nach dunkelblau bis grün änderte und über der Lösung beim Abnehmen des Kühlers eine starke Bromwasserstoffentwicklung sichtbar war. Nach dem Erkalten wurde die abgeschiedene amorphe, braungrüne Substanz abgesaugt. Ausbeute 0,3 g. Ein Smp. war nicht bestimmbar, da die Substanz schon bei niederer Temperatur zu schmieren anfing. Das Filtrat wurde im Vakuum bis auf die Hälfte abdestilliert; im Rückstand hatte sich wieder eine Substanz abgeschieden, die aber zum Absaugen zu dickflüssig war. Das Filtrat wurde deshalb mit 25 cm³ Äther verdünnt, in dem die Substanz unlöslich ist; man gewann 0,3 g schwarzes amorphes Pulver, dessen Smp. auch nicht bestimmbar war, da es bei geringer Erwärmung sofort verharzte.

Auch durch Versetzen des Filtrates mit Petroläther erfolgte nur Schmierenbildung. Ebenso erfolglos waren Benzol und Alkohol.

Versetzte man die 0,3 g schwarzen Pulvers mit 8 cm³ Eisessig, so löste es sich grösstenteils mit tiefgrüner Farbe. Nach der Filtration von wenig ungelöstem wurde die Lösung mit Wasser versetzt, wobei sich eine grüne amorphe Substanz bildete, deren Smp. nicht bestimmbar war. Die Substanz war unlöslich in Äther, Benzol, leichter in Pyridin, aus dem es aber beim Erkaltenlassen nicht mehr herauskam. Erst beim Versetzen mit Wasser wurde sie aus der Pyridinlösung wieder braun-amorph erhalten. Eine Halogenprobe war positiv.

1 g Substanz wurde in 30 cm³ *Chloroform suspendiert*, dazu bei —11 ° 4,5 Mol Brom (0,8 cm³) in 10 cm³ Chloroform zugegeben. Nach Beendigung der Bromzugabe wurde auf dem Wasserbad 150 Min. erwärmt und darauf das Chloroform und das Brom bis auf 5 cm³ abdestilliert. Durch Ausgiessen in eine Schale konnten von der Chloroformlösung Harze abgetrennt werden, die im Kolben zurückblieben.

Aus dem Chloroform konnten nach dem Verdunsten 0,4 g einer nicht sichtbar krystallisierten grünbraunen Substanz isoliert werden. Smp. unscharf 104—108 °. Die Substanz wurde in Alkohol gelöst und mit Wasser ein amorphes grünbraunes Pulver ausgefällt. Die Prüfung auf Brom verlief positiv. Weiter wurde die Substanz nicht untersucht.

Die dunkle Schmiere wurde in Eisessig erwärmt. Vom Rückstand, einem amorphen schwarzen Pulver (0,2 g; bromhaltig) ohne Smp. wurde abfiltriert. Aus der Eisessiglösung krystallisierte sehr wenig einer weissgelben Substanz vom Smp. 192—196 °. Ein Misch-Smp. mit Ausgangsmaterial (Smp. 208 °) ergab einen unscharfen Smp. zwischen 193 und 202 °; also wahrscheinlich unverändertes Ausgangsmaterial.

b) Chlorierung von o,o'-Dinitro-diphenyl-diacetylen.

Die Chlorierungsversuche wurden in nitrobenzolischer Lösung und in Chloroformsuspension ausgeführt. Bei beiden Versuchen wurde eine harzige, halogenhaltige

Substanz erhalten. Beim Nitrobenzolversuch resultierte ein rotbraunes Pulver, dessen Smp. sehr unscharf war und etwas unter 100 ° lag.

c) Bromierung von o,o'-Diacetamino-diphenyl-diacetylen.

0,5 g Diacetylderivat wurden in 20 cm³ *Eisessig* unter Erwärmen gelöst. Die erkaltete Lösung wurde dann in eine Lösung von 0,5 cm³ Brom (6 Mol) in 17 cm³ Eisessig zugegeben. Man liess die rote Lösung 2 Minuten lang stehen und erwärmte dann eine halbe Stunde lang auf 90 °, wobei die rote Lösung in grün überging. Nach dem Erkalten wurde von wenig schwarzer Verunreinigung abgesaugt und aus dem Filtrat mit 40 cm³ Wasser 0,9 g einer gelbgrünen amorphen Substanz ausgefällt, deren Smp. zwischen 77 und 100 ° lag. In Alkohol, Äther und Benzol war sie leicht löslich, blieb aber beim Verdunsten des Lösungsmittels als Schmiere zurück. Mit Petroläther liess sie sich in ein Pulver verwandeln, blieb aber amorph, Smp. 79—100 °. Eine Halogenprobe war positiv.

0,1 g Substanz wurden in 7 cm³ *Nitrobenzol* bei 130 ° gelöst, dann auf 55—60 ° abkühlen gelassen. Dazu wurden 0,4 g Brom (6 Mol) in 2 cm³ Nitrobenzol gegeben, wobei eine braunrote Färbung entstand. Eine Temperaturerhöhung wurde nicht beobachtet. Darauf wurde eine halbe Minute auf 100—110 ° erwärmt, wobei die Farbe der Lösung in dunkelgrün überging und sich heftig Bromwasserstoff entwickelte. Die Lösung wurde dann 4 Wochen lang im Dunkeln stehen gelassen. Es schied sich während dieser Zeit eine sehr geringe Krystallmenge ab, deren Smp. bei 261 ° lag und die zur weiteren Untersuchung zu geringfügig war.

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit bringt Vorarbeiten für Ringschlüsse mit Dinitro- und Diamino-diphenyl-diacetylen, die unter Umständen zu Di-indolyl oder einem Epindolinderivat führen könnten.

Als Vorstudien wurden Versuche in der nicht substituierten Diphenylbutanreihe ausgeführt. Um zu dem 1,4-Diphenyl-butandion-2,3 zu gelangen, wurde die Oxydation von 1,4-Diphenyl-butanon-2 mit Selendioxyd und Amylnitrit versucht. Beide Methoden ergaben neue Körper, aber kein vicinales Diketon. Da auch Benzyl-styryl-keton, das bisher nur schwierig zugänglich war, einen brauchbaren Weg zum gesuchten Diketon bieten würde, wurde versucht, es durch Kondensation von Benzaldehyd und Phenylaceton mittels organischer Basen zu gewinnen; hierbei trat Anlagerung der organischen Basen ein.

In der o-substituierten Diphenylbutanreihe liess sich von dem o,o'-Dinitro-diphenyl-diacetylen, dessen Synthese vereinfacht wurde, kein Weg zu einem Diketon finden. Daher wurde der Dinitrokörper zum o,o'-Diamino-diphenyl-diacetylen reduziert, was katalytisch nach entsprechenden Vorstudien an o-Nitrophenyl-acetylen, o-Nitrophenyl-propiolsäure-methylester und o-Nitrotolan gelang. Ferner wurde auch das o,o'-Dinitro-diphenyl-diacetylen zu dem o,o'-Diamino-diphenyl-butan katalytisch reduziert. Es konnte gezeigt werden, dass bei o-Nitro-acetylenen zuerst die Nitrogruppe reduziert wird; erst dann wird die Acetylengruppe angegriffen.

Die Anlagerung von Wasser (mittels Säuren), Nitrosobenzol, Phenylhydrazin, Piperidin und Halogen an das o,o'-Diamino-diphenyl-diacetylen zwechs Ringschluss gelang jedoch nicht. Bei der Addition von Nitrosobenzol an Tolan wurden Eisessig und Benzol als einzig brauchbare Lösungsmittel erkannt. o-Aminotolan lagert sich unter dem Einfluss von konz. Schwefelsäure leicht in α-Phenylindol um.

CURRICULUM VITAE

Ich, Margaretha Elisabeth Lindenmann, von Basel und Seengen (Aargau), wurde als Tochter des J. Adolf Lindenmann, Chemiker († 1942), und der Mathilde geb. Jundt am 16. Juni 1915 in Basel geboren.

Hier besuchte ich vom Frühjahr 1922 an die Basler Schulen (Primarschule und Gymnasialabteilung des Mädchengymnasiums). Im Herbst 1933 wurde ich wegen Krankheit (Poliomyelitis) gezwungen, aus der Schule auszutreten. Vom Herbst 1935 an bereitete ich mich am Institut Minerva in Basel zur eidgen. Maturität vor, die ich im Frühjahr 1937 bestand.

Im gleichen Frühjahr immatrikulierte ich mich an der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel. Da ich Apothekerin werden wollte, legte ich im Herbst 1938 die naturwissenschaftliche Prüfung für Apotheker ab. Es zeigte sich aber, dass dieser Beruf wegen körperlicher Behinderung für mich nicht geeignet war, und so entschloss ich mich zum Chemiestudium. Nach bestandenen Vorexamen in anorganischer und organischer Chemie begann ich im Frühjahr 1941 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. P. Ruggli die vorliegende Arbeit, die ich im Frühjahr 1944 abschloss.

Während meiner Studien besuchte ich Vorlesungen und Übungen der Herren Professoren und Dozenten Bernoulli, Doerr, Erlenmeyer, Fichter, Geiger-Huber, Hagenbach, Kuhn, Mohler, Reinhard, Ruggli, Rupe, Schlittler, Schüep, Senn, Vischer, Wehrli.

Allen diesen Herren spreche ich an dieser Stelle meinen besten Dank aus. Ganz besonders aber möchte ich Herrn Prof. Dr. P. Ruggli für seine wertvollen Ratschläge und Anregungen, sowie für das mir stets erwiesene Wohlwollen meinen wärmsten Dank aussprechen.